



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 22a, **F 62/36**

Zgłoszono: 27.XII.1965 (P 112 220)

Pierwszeństwo: 28.XII.1964
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 09 b **62/36**

Opublikowano: 30.VI.1969

UKD

Właściciel patentu: Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania barwników reaktywnych

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania barwników reaktywnych o wzorze ogólnym 1, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego takiego jak azowy, antrachinonowy, azaporfirynowy ewentualnie metalizowany lub nitrowy, X oznacza mostek zawierający podstawioną lub niepodstawioną grupę aminową lub amidową, a A oznacza 5-członowy heterocykliczny pierścień zawierający jako heteroatomy siarkę i/lub azot, który posiada co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego oraz ewentualnie dalsze podstawniki, a m oznacza liczbę 0,5 — 8.

W barwnikach o wzorze ogólnym 1 reszta A związana jest z resztą barwnika F poprzez mostek, zawierający grupy aminowe lub amidowe. Grupa aminowa względnie amidowa może posiadać dalsze podstawniki, takie jak niższe grupy alkilowe (przede wszystkim C₁ do C₅), korzystnie jednak mają postać nie podstawionej grupy -NH-. Grupy aminowe z jednej strony mogą być związane bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym barwnika, a z drugiej strony mogą być związane z resztą A, albo poprzez dalszy człon mostkowy, jak -CO- (jak w przypadku wspomnianego już ugrupowania amidowego).

Jako reaktywne podstawniki sulfonylowe w reszcie A wchodzi w rachubę niższe reszty alkilosulfonylowe, przede wszystkim z 1 — 5 atomami węgla, jak reszta metylosulfonylowa, reszty

2

arylosulfonylowe, jak fenylosulfonylowa, p-toluenosulfonylowa, p-chlorofenylosulfonylowa, reszty aralkilosulfonylowe, jak benzylosulfonylowa i p-tolilometylosulfonylowa, a także reszty heterosulfonylowe, jak 2-benzotiazolosulfonylowa.

Pięcioczłonowy heterocykliczny pierścień A, który zawiera co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy nie posiada żadnych dalszych dokondensowanych pierścieni. Układ pierścieniowy A może na przykład stanowić rodnik imidazolowy, tiazolowy, 1,2,4-triazolowy, 1,2,4-triadiazolowy, 1,3,4-tiadiazolowy lub 1,2-izotiazolowy.

Wiązanie heterocyklicznego, pięcioczłonowego pierścienia A z X wychodzi albo z atomu węgla heterocyklicznego pięcioczłonowego pierścienia albo z heteroatomu tego pierścienia, zwłaszcza z atomu azotu.

Heterocykliczny, pięcioczłonowy pierścień A zawiera jako heteroatom atom siarki i/lub azotu w postaci ugrupowań lub atomów -S-, -N-, ugrupowania o wzorze 2, przy czym X' oznacza wodór lub inny podstawnik, na przykład rodnik alkilowy, aralkilowy lub aryłowy, który ze swej strony może posiadać dalsze podstawniki lub człony wiążące.

Heterocykliczny, pięcioczłonowy pierścień A jest przede wszystkim aromatyczny. Korzystne są heterocykliczne pierścienie A takie, które zawierają jako heteroatomy co najmniej dwa atomy azotu lub co najmniej jeden atom azotu i jeden atom siarki.

Heterocykliczny, pięcioczłonowy pierścień A, oprócz najmniej jednego reaktywnego podstawnika sulfonowego i mostka, poprzez który pięcioczłonowy pierścień związany jest z cząsteczką barwnika, może posiadać dalsze podstawniki, jak grupy alkilowe, na przykład metyl lub etyl, aralkilowe na przykład benzyl, aryłowe na przykład fenyl, które ze swej strony mogą posiadać dowolne dalsze podstawniki, dalej grupy hydroksy-, merkaptaminowe, acyloaminowe, podstawione aminowe, alkiloksy-, aralkiloksy-, arylokxy-, alkilotio-, aralkilotio-, arylotio-, chlorowcowe, a zwłaszcza chlor lub brom, karboksy-, karbalkoksy-, karboksy-amido-, alkilokarbonyłowe, aralkilokarbonyłowe, arylokarbonyłowe, sulfinowe, sulfonowe, sulfonamidowe, nitrowe lub nitryłowe.

Przykładami odpowiednich pięcioczłonowych heterocyklicznych reszt A są następujące:

2-metylosulfonylo-1-metyloimidazolil-5,
2-metylosulfonylo-1-fenylimidazolil-5,
2-metylosulfonylo-4-fenylotiazolil-5,
1-metylo-3-metylosulfonylo-1H-1,2,4-triazolil-5,
3-metylosulfonylo-5-fenilo-4H-1,2,4-triazolil-4,
3,5-dwumetylosulfonylo-4H-1,2,4-triazolil-4,
2-metylosulfonylo-1,3,4-tiodiazolil-5,
1-etylo-2-metylosulfonylo-4-metyloimidiazolil-5,
1,4-dwumetylo-2-etylosulfonyloimidiazolil-5,
3-metylosulfonylo-1,2,4-tiodiazolil-5,
5-metylosulfonylo-1,2,4-tiodiazolil-3,
3-metylosulfonylo-1,2,4-tiodiazolil-5,
3-hydroksy-5-metylosulfonyloizotiazolil-4,
2-metylo-5-metylosulfonyloizotiazolin-3-on-il-4,
2,5-bis-metylosulfonylo-4-metylo-4H-imidiazolil-4,
lub 4-metylo-2-metylosulfonylo-tiazolil-5.

Powyższe barwniki mogą należeć do klas takich jak barwniki niemetalizowane lub metalizowane mono- lub poliazowe, niemetalizowane lub metalizowane barwniki azaporfinowe jak metalokompleksowe i 2:1-chromokompleksowe, jak również barwniki Cu-ftalocyjaninowe lub Ni-ftalocyjaninowe, barwniki antrachinonowe, nitrowe. Szczególnie wartościowe są barwniki azowe, antrachinonowe i azaporfinowe, których sposób otrzymywania opisano poniżej.

Przykładami odpowiednich 5-członowych heterocyklicznych reszt A w barwnikach o wzorach 1, 35 i 36 są między innymi reszty o wzorach 3—22.

Heterocykliczne 5-członowe pierścienie zgodnie z definicją nie posiadają żadnych dokondensowanych pierścieni.

Nowe barwniki mogą poza tym posiadać dowolne, występujące zwykle w barwnikach podstawniki, jak grupy sulfonowe, karboksylowe, alkiloamino-, aralkiloamino-, aryloamino-, acyloamino-, nitrowe, cyjanowe, chlorowcowe, hydroksy-, alkoksy-, tioeterowe i azowe.

Według wynalazku barwniki o wzorze 1 otrzymuje się w ten sposób, że barwniki lub półprodukty barwników zawierające grupy aminowe i posiadające zdolny do reakcji atom wodoru przy azocie aminy poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym A—Y, w którym A oznacza 5-członowy pierścień heterocykliczny, zawierający jako heteroatomy atomy siarki i/lub azotu i zawierający co najmniej jeden reaktywny podstaw-

nik sulfonowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego oraz ewentualnie dalsze podstawniki, a Y oznacza resztę anionowo odszczepialną i w przypadku zastosowania półproduktów barwników, te ostatnie w odpowiedni sposób przeprowadza się w pożądane barwniki gotowe.

Spośród podstawników Y zdolnych do reakcji jako odszczepialne reszty anionowe, specjalne znaczenie mają podstawniki Cl-, Br- i sulfonowy. Dalszymi odpowiednimi, anionowo odszczepialnymi resztami są na przykład grupy: F, SO₃M- (M = H lub kation metalu), czwartorzędowe grupy amonowe, grupy alkilomerkapto-, nitryłowe, alkoksy-, lub arylokxy.

Odpowiednimi do reakcji związkami o 5-członowym pierścieniu heterocyklicznym, o wzorze A — Y są na przykład: chlorek kwasu 2-metylosulfonylo -1- metylimidazolo -5- karboksylowego o wzorze 23, chlorek kwasu 2-metylosulfonylo-1-fenylimidazolo-5-karboksylowego o wzorze 24, 2-metylosulfonylo-4-fenilo-5-aminotiazol o wzorze 25, 3,5-dwumetylosulfonylo-1,2,4-tiodiazol o wzorze 26, 2,5-dwumetylosulfonylo-1,3,4-tiodiazol o wzorze 27, 2-metylosulfonylo-5-amino-1,3,4-tiodiazol o wzorze 28, 1-metylo-2-metylosulfonylo-5-aminoimidazol o wzorze 29, chlorek kwasu 1,4-dwumetylo-2-etylosulfonyloimidazolo-5-karboksylowego o wzorze 30, 3-metylosulfonylo-5-chloro-1,2,4-tiodiazol o wzorze 31, chlorek kwasu 3-hydroksy-5-metylosulfonyloizotiazolo-4-karboksylowego o wzorze 42, chlorek kwasu 2-metylo-5-metylosulfonyloizotiazolino-3-on-4-karboksylowego o wzorze 43 i chlorek kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego o wzorze 44.

Reakcję barwników lub półproduktów barwników posiadających grupy aminowe z heterocyklicznymi związkami o wzorze A — Y prowadzi się w zależności od zastosowanych związków wyjściowych, w środowisku organicznym, organiczno-wodnym lub wodnym, w temperaturze od -10 do 80°C, korzystnie w obecności zasadowych środków kondensujących, takich jak pirydyna, wodne roztwory węglanu metalu alkalicznego lub wodorotlenku metalu alkalicznego.

W przypadku stosowania półfabrykatów barwników, otrzymane produkty kondensacji przekształca się w zwykły sposób w pożądane barwniki końcowe. Sposób ten ma szczególne znaczenie przy wytwarzaniu barwników azowych, kiedy na przykład kondensuje się składnik czynny i/lub składnik bierny posiadający zdolną do reakcji grupę aminową, najpierw ze składnikiem reaktywnym o wzorze A — Y, następnie otrzymany produkt pośredni przeprowadza się przez dwuazowanie i/lub sprzęganie i/lub kondensowanie w barwnik azowy. W barwniku tym można dodatkowo przeprowadzać dalsze reakcje przemiany, jakie stosuje się zwykle dla barwników azowych, na przykład reakcje acylowania, kondensacji, redukcji i metalizowania. Także przy wytwarzaniu innych barwników, zwłaszcza tych z szeregu ftalocyjaniny i antrachinonu, można najpierw przeprowadzać kondensację składnika reaktywnego o wzorze A — Y z półproduktem, na przykład z m-fenylene-

-dwuaminą, lub z kwasem m-fenyleneodwuamino-sulfonowym, i otrzymany produkt reakcji następnie dalej kondensować, na przykład z kwasem bromoaminowym (kwasem 1-amino-4-bromoantrachinono-3-sulfonowym) na reaktywny barwnik antrachinonowy, lub z halogenkiem kwasu Cu- lub Ni-ftalocyjaninosulfonowego — na reaktywny barwnik ftalocyjaninowy.

Dalsza odmiana sposobu wytwarzania nowych barwników o wzorze 1 polega na tym, że barwniki zawierające grupy aminowe, albo zwłaszcza półprodukty barwników, posiadające w grupie aminowej zdolny do wymiany atom wodoru poddaje się reakcji ze związkami o wzorze ogólnym A' — (Z)_t, w którym A' oznacza 5-członowy heterocykliczny pierścień, Z oznacza anionowo odszczepialny rodnik, za wyjątkiem rodnika sulfonylowego, a t oznacza liczbę 2 lub większą od 2, przy wymianie jednego z anionowo odszczepialnych rodników Z, i następnie pozostały lub pozostałe rodniki Z w znany sposób przeprowadza w podstawniki sulfonylowe, a przy stosowaniu półproduktów barwników, przeprowadza się je w pożądane barwniki końcowe.

Wymiany jednego lub kilku anionowo odszczepialnych podstawników Z na przykład atomów chlorowca na podstawniki sulfonylowe można dokonać na przykład, jeżeli związki te poddać reakcji z alkilo- lub arylosulfonianami, lub jeżeli Z oznacza na przykład anionowo odszczepialną grupę alkilomerkapto- lub arylomerkapto-, to grupę tę za pomocą odpowiedniego środka utleniającego, jak nadtlenek wodoru, podhalogenin, chlor lub nadmanganian, przeprowadza się w odpowiednie rodniki sulfonylowe.

Zależnie od liczby zdolnych do reakcji ugrupowań, wchodzących w rachubę w reakcji przemiany, zwłaszcza ugrupowań -HNR- w reszcie barwnika lub w półproduktach barwników, można wbudować do barwników jedno lub kilka ugrupowań o wzorze ogólnym X — A. Na ogół liczba m nie przekracza wartości 4, jednakże syntezuje się także barwniki, zwłaszcza o strukturze wielko-cząsteczkowej, z więcej niż czterema na przykład do ośmiu powyższymi ugrupowaniami.

Barwniki azowe o wzorze 35, w którym B i D oznaczają reszty karbocykliczne lub heterocykliczne, na przykład B oznacza resztę karbocyklicznego składnika czynnego szeregu benzenowego lub naftalenowego, a D — resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego, na przykład pirazolonu-5, aryloamidu kwasu acetylooctowego, hydroksynaftalenu lub aminonaftalenu itp. B i D mogą poza tym posiadać dowolne, występujące zwykle w barwnikach azowych podstawniki, w tym także dalsze grupy azowe; R₁ oznacza wodór albo niższą grupę alkilową, Q oznacza bezpośrednie wiązanie lub grupę -CO-, a M' oznacza liczbę całkowitą przede wszystkim 1 lub 2, A oznacza resztę 5-członowego heterocyklicznego pierścienia, zawierającego co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, otrzymuje się przez kondensację związków o wzorze 35a, w którym B, D, R₁ i m' mają wyżej podane znaczenia ze związkami

o wzorze A—Y, w którym A i Y mają podane już znaczenia. Natomiast związki o wzorze 35a otrzymuje się przez dwuazowanie amin zawierających resztę B i następnie sprzężenie ze składnikiem biernym D, zawierającym co najmniej jedną grupę -NHR₁.

Szczególnie wartościowymi barwnikami tej klasy są takie, które są rozpuszczalne w wodzie, a zwłaszcza te, które posiadają grupy sulfonowe i/lub karboksylowe. Barwniki azowe mogą być zarówno wolne od metalu jak i metalizowane, przy czym spośród metalokompleksów specjalnie interesujące są kompleksy miedziowe, chromowe i kobaltowe.

Ważnymi barwnikami azowymi są na przykład barwniki szeregu benzenoazonaftalenowego, benzenoazo 1-fenylpirazolonu-5, benzenoazoaminonaftalenu, naftalenoazonaftalenu, naftalenoazo-1-fenylpirazolonu-5, i stylbenoazobenzenu, przy czym także tu najlepsze są barwniki zawierające grupy sulfonowe. W przypadku metalokompleksowych barwników azowych, grupy związane z kompleksem metalowym korzystnie znajdują się w pozycjach orto do grupy azowej, na przykład w postaci ugrupowań o,o'-dwohydroksy, o-hydroksy-o'-karboksy-, o-karboksy-o'-amino- i o-hydroksy-o'-aminoazo.

Barwniki antrachinonowe o wzorze 36, w którym L oznacza wodór, chlorowiec, niższą grupę alkilową lub alkoksylową albo grupę sulfonową, p oznacza liczbę 1, 2 lub 3, R₁ oznacza wodór albo niższą grupę alkilową, Q oznacza bezpośrednie wiązanie lub ugrupowanie -CO-, a A oznacza resztę 5-członowego pierścienia heterocyklicznego, zawierającego co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, otrzymuje się przez kondensację barwników aminoantrachinowych o wzorze 36a, w którym L, p i R₁ mają podane już znaczenia ze związkami o wzorze A—Y, w którym A i Y mają podane już znaczenia.

Także w zakresie tych barwników wyróżniają się produkty rozpuszczalne w wodzie, dzięki ich doskonałej przydatności do barwienia i drukowania włókien celulozowych, przy czym szczególnie przydatne okazują się barwniki podstawione grupami sulfonowymi.

Barwniki azaporfinowe o wzorze 37, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny, na przykład ftalocyjaniny miedzi lub niklu, albo czterofenylftalocyjaniny miedzi lub niklu, L ma znaczenie takie jak we wzorze 36, r oznacza liczbę 1 lub 2, q oznacza liczbę 0, 1 lub 2, R₁ oznacza wodór albo niższą grupę alkilową, Q oznacza wiązanie bezpośrednie lub ugrupowanie -CO-, A oznacza resztę 5-członowego pierścienia heterocyklicznego, zawierającego co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonylowy związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego, a m'' oznacza liczbę 0,5 — 4, przy czym reszta ftalocyjaninowa Pc może oczywiście posiadać dalsze podstawniki, zwłaszcza grupy sulfonowe i sulfoamidowe, otrzymuje się przez kondensację barwników azaporfinowych o wzorze 37a, w którym Pc, L, r, q, R₁ i m'' mają wyżej podane znaczenie ze związkami o wzorze

A — Y, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie.

Rozpuszczalnymi w wodzie barwnikami ftalocyjaninowymi o wzorze 22, mającymi pierwszeństwo w zastosowaniu na materiałach celulozowych są zwłaszcza takie, które w reszcie Pc i ewentualnie dodatkowo jako podstawnik L zawierają grupy sulfonowe.

Otrzymywane opisanymi sposobami barwniki można poddać dalszym, zwykłym dla barwników reakcjom, na przykład barwniki dające się metalizować traktuje się środkami oddającymi metal, a zwłaszcza solami chromu, kobaltu, miedzi lub niklu, barwniki posiadające grupy dające się zredukować, zwłaszcza grupy nitrowe — redukuje się barwniki posiadające grupy dające się acylować, zwłaszcza grupy aminowe — acyluje się, lub barwniki dodatkowo traktuje się środkami sulfonującymi, jak kwas chlorosulfonowy, chlorek tionylu, oleum lub SO_3 , w chlorowanych węglowodorach, w celu wprowadzenia do produktów dalszych grup sulfonowych. Ten ostatni sposób, ma czasami szczególne znaczenie w szeregu barwników antrachinonowych i ftalocyjaninowych.

Jeżeli barwniki wytworzone tym sposobem posiadają grupy tworzące metalokompleksy, to można je przeprowadzić w ich związki metalokompleksowe przez działanie solami miedzi, niklu, chromu lub kobaltu. Podobnie można je poddać innym zwykłym reakcjom przemiany jak reakcji dwuazowania, sprzęgania, acylowania i kondensacji.

Nowe barwniki są nadzwyczaj wartościowymi produktami, nadającymi się do najróżniejszych celów. Jako związki rozpuszczalne w wodzie mają doniosłe znaczenie w barwieniu materiałów tekstylnych zawierających grupy hydroksylowe i azot, zwłaszcza materiałów tekstylnych z naturalnej i regenerowanej celulozy, z wełny, jedwabiu, syntetycznych włókien poliamidowych i poliuretanowych. Dzięki reaktywnemu podstawnikowi lub podstawnikom sulfonowym w pierścieniu heterocyklicznym A, uzyskuje się doskonałe wyniki w barwieniu zwłaszcza materiałów celulozowych według najnowszych metod. Wybarwienia są bardzo trwałe, zwłaszcza odporne na obróbkę mokrą.

Dla barwienia celulozy stosuje się przede wszystkim barwniki w roztworze wodnym, który można zadawać substancjami reagującymi alkalicznie jak wodorotlenek lub węglan metalu alkalicznego, lub związkami przechodzącymi w substancje o działaniu alkalicznym, takim jak kwaśny węglan metalu alkalicznego. Do roztworu można dodawać dalsze środki pomocnicze, nie reagujące jednak z barwnikami w sposób niepożądany takie, jak siarczany alkilowe, lub substancje zapobiegające migracji barwnika albo środki pomocnicze do barwienia, jak mocznik (do poprawienia rozpuszczalności i utrwalenia barwnika) lub obojętne środki zagęszczające, jak emulsje olejowo-wodne, trągant, skrobia, alginian i metyloceluloza.

Tak sporządzone roztwory lub pasty nanosi się na barwiony materiał, na przykład przez napawanie w napawarce lub przez drukowanie i następnie ogrzewanie przez pewien czas w podwyższonej

temperaturze, korzystnie 40—150°C. Ogrzewanie można prowadzić w suszarce powietrznej, w parowniku, na ogrzewanych walcach lub przez wprowadzenie do ogrzanych stężonych alkalicznych kąpeli soli, przy czym każdy z tych procesów można prowadzić oddzielnie, lub też jeden po drugim w dowolnej kolejności.

Przy zastosowaniu kąpeli napawającej i barwiącej bez alkaliów, wysuszoną tkaninę przepuszcza się przez reagujący alkalicznie roztwór, do którego dodaje się sól kuchenną lub sól glauberską. Dodatek soli zwiększa trwałość wybarwienia.

Można również barwiony materiał wstępnie traktować środkami wiążącymi kwas, po czym roztworem lub pastą barwnika, a w końcu utrwalac w podwyższonej temperaturze.

Przy barwieniu z obfitej kąpeli farbiarskiej wychodzi się z wodnego roztworu barwnika w temperaturze pokojowej i barwi się w ciągu 40—90 minut, ewentualnie przy podwyższeniu temperatury do 95°C, dodawaniu porcjami soli, na przykład siarczana sodowego lub chlorku sodowego, a następnie alkaliów, na przykład fosforanów sodowych, węglanu sodowego lub wodorotlenku metalu alkalicznego. Następuje przy tym reakcja chemiczna między barwnikiem i włóknem. Po dokonaniu chemicznego utrwalenia, barwiony materiał płucze się na gorąco, namydla, przy czym usuwa się nieutrwaloną pozostałość barwnika. Otrzymuje się nadzwyczaj trwałe wybarwienie, odporne zwłaszcza na wodę, na pranie, na pot, na tarcie, na rozpuszczalniki i na działanie światła.

W tak zwanej metodzie napawania — leżakowania na zimno, eliminuje się ogrzewanie tkaniny po napawaniu przez odłożenie jej na pewien czas, na przykład na 2—40 godzin w temperaturze pokojowej. W metodzie tej stosuje się silniejsze alkalia niż w opisaney powyżej metodzie barwienia z obfitej kąpeli farbiarskiej.

Do drukowania materiałów zawierających grupy hydroksylowe, stosuje się pastę drukarską, składającą się z roztworu barwnika, środka zagęszczającego jak alginian sodowy i związku reagującego alkalicznie, lub odszczepiającego alkalia przy ogrzewaniu, jak węglan sodowy, fosforan sodowy, węglan potasowy, octan potasowy lub kwaśny węglan sodowy i potasowy, a drukowany materiał płucze się i mydli.

Jeżeli barwniki zawierają ugrupowania zdolne do tworzenia metalokompleksów, można je w końcowym etapie potraktować środkami oddającymi metal, jak sole miedzi, na przykład siarczan miedzi, sole chromu, kobaltu i niklu, na przykład octan chromu, siarczan kobaltu lub siarczan niklu, przez co uzyskuje się trwalsze wybarwienie.

Materiały tekstylne, zawierające grupy amidowe, jak wełna, jedwab, syntetyczne włókna poliamidowe i poliuretanowe, na ogół barwi się zwykłymi dla nich metodami barwienia w środowisku kwaśnym do obojętnego, przy czym czasami korzystne jest podwyższenie pod koniec wartości pH kąpeli farbiarskiej, na przykład do wartości 6,5—8,5.

Na syntetyczne tkaniny poliamidowe, barwniki

nanosić się na przykład w postaci roztworów lub korzystnie w formie zdyspergowanej i następnie obrabia się je ewentualnie razem ze środkami wiążącymi kwas, jak węglan sodowy (korzystnie w małej ilości). Zwłaszcza zadowalające rezultaty uzyskuje się z barwnikami nierozpuszczalnymi lub trudno rozpuszczalnymi w wodzie. Z barwników tych przygotowuje się zwykłymi sposobami z dodatkiem znanych środków pomocniczych odpowiednie zawiesziny i w tej postaci stosuje się je w kąpeli do barwienia i/lub do napawania lub w paście drukarskiej. Odpowiednimi dla tego celu środkami pomocniczymi są między innymi związki zapobiegające migracji barwnika na włóknie, jak etery celulozowe, chlorki i siarczany metali alkalicznych, środki zwilżające jak produkty kondensacji tlenu etylenu i alkoholi tłuszczowych lub fenoli, sulfonowane alkohole tłuszczowe, rozpuszczalniki jak siarczki β -hydroksyetylu (tio-dwuglikol) dalej środki zagęszczające, jak skrobia, tragan, zagęszczacz alginowy, guma arabska itd.

Obróbkę końcową uzyskanych wybarwień na tkaninach z włókien poliamidowych, a także impregnacji i druków, prowadzi się korzystnie w temperaturze 50–110°C, w ciągu 5–60 minut. Także tutaj, w przypadku, gdy barwniki zawierają ugrupowania tworzące metalokompleksy, można czasami poprawić trwałość wybarwień przez zastosowanie środków oddających metal, jak sole miedzi, na przykład siarczan miedzi, lub sole chromu, kobaltu i niklu, jak octan chromu, siarczan kobaltu lub niklu.

Wybarwienia uzyskane za pomocą nowych barwników odznaczają się ogólnie dobrą do bardzo dobrej trwałością, a zwłaszcza doskonałą odpornością na obróbkę moką.

W przytoczonych przykładach części oznaczają części wagowe, o ile nie zaznaczono inaczej, a stosunek między częściami wagowymi a objętościowymi jest taki jak między 1 g a 1 cm³.

Przykład I. Do roztworu 34,7 części soli kwasu 2-aminonafthaleno-4,8-dwusulfonowego i 7 części azotynu sodowego w 300 częściach wody, dodaje się w trakcie chłodzenia lodem 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego i mieszaninę miesza w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 0–10°C. Po usunięciu nadmiaru kwasu azotawego dodaje się 10,7 części 3-aminotoluenu rozpuszczonego w 10 częściach objętościowych stężonego kwasu solnego i 150 części wody, i prowadzi się sprzęganie do końca przez zmniejszanie kwasowości mieszaniny do wartości pH = 3–5. Powstały barwnik aminoazowy wysala się, odsącza, przemywa i następnie ponownie rozpuszcza w 700 częściach wody, dodając ługu sodowego do wartości pH = 7. Wodny roztwór zadaje się następnie 24 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, który rozrabia się na pastę z środkiem zwilżającym i wodą, i energicznie miesza. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się na poziomie około 20°C. Wydzielający się kwas solny zubożetnia się roztworem sody, aż do stwierdzenia, że nie ma żadnej wolnej grupy aminowej. Powstały barwnik o wzorze 38 wysala się 80 częściami soli kuchennej, wyciska, przemywa

i suszy w próżni w temperaturze 30–40°C. Stanowi on żółty proszek, rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem.

Jeżeli tkaninę celulozową drukuje się farbą drukarską, zawierającą w 1 kilogramie 15 g barwnika, 10 g m-nitrobenzenosulfonianu sodowego, 100 g mocznika, 300 ml wody, 500 g alginianu zagęszczającego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęstnika), 2 g wodorotlenku sodowego i 10 g sody i dopełnioną wodę do 1 kg, tkaninę suszy się, paruje 1 minutę w temperaturze 105°C, płucze gorącą wodą i mydli przy wrzeniu, to otrzymuje się intensywny żółty druk z odcieniem czerwonym, o dobrej odporności na pranie i działanie światła.

Przykład II. 0,1 mola miedziowego związku kompleksowego o wzorze 39 (wytworzonego według niemieckiego opisu patentowego nr 1.117.235, przez sprzęganie dwuazowanego kwasu 1-amino-8-(benzenosulfonyloksy) - naphthaleno-3,6-dwusulfonowego w środowisku alkalicznym od sody, z równoważną ilością kwasu 2-acetyloamino-5-hydroksy-naphthaleno-4,8-dwusulfonowego i przeprowadzanie związku jednoazowego w kompleks miedziowy przez utleniające miedziowanie i hydrolizę grupy acetylo- i benzenosulfonylowej) rozpuszcza się w 2500 częściach objętościowych wody w temperaturze 20°C, przy wartości pH = 6–6,5 i w tej temperaturze zadaje się 0,1 mola chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, który rozrabia się na pastę środkiem zwilżającym i wodą. W czasie kondensacji utrzymuje się wartość pH = 6–6,5 przez dodawanie roztworu węglanu sodowego. Po zakończonej reakcji barwnik wysala się i wysabnia. Po wysuszeniu barwnik przedstawia ciemny proszek, rozpuszczający się w wodzie z niebieskim zabarwieniem.

Tkaninę bawełnianą napawa się wodnym roztworem o temperaturze 20°C zawierającym 20 g/litr barwnika, 10 g/litr m-nitrobenzenosulfonianu sodowego, 15 g/litr kwaśnego węglanu sodowego i 150 g/litr mocznika, suszy wstępnie w temperaturze 60–70°C, ogrzewa w ciągu 10 minut do temperatury 140°C, po czym płucze i mydli w temperaturze wrzenia. Tkanina zabarwia się na bardzo czysty niebieski odcień, odporny na obróbkę moką.

Przykład III. 46 części barwnika monoazowego, otrzymanego analogicznie jak w przykładzie I przez sprzęganie dwuazowanego kwasu 2-aminonaphthaleno-4,8-dwusulfonowego z 3 metyloaminotoluenem, rozpuszcza się w 400 częściach wody o temperaturze 20°C, przy wartości pH = 7–8 i w obecności nadmiaru octanu sodowego lub węglanu wapniowego zadaje się porcjami, łącznie 26,4 częściami chlorku kwasu 4-izopropilo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i miesza w tej temperaturze tak długo, aż próba po zakwaszeniu nie wykazuje już żadnej zmiany zabarwienia. Powstały barwnik o wzorze 40 wysala się, odsącza, przemywa i suszy.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się wodnym roztworem o temperaturze 20–25°C, zawierającym na litr kąpeli farbiarskiej 20 g wyżej podanego barwnika, 10 g m-nitrobenzenosulfonianu sodowego, 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przy-

kład polioksyetylowanego alkoholu olejowego) oraz 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węglanu sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma wałkami gumowymi do zawartości wilgoci około 80% ciężaru tkaniny. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 60–70°C ogrzewa się w ciągu 1–3 minut do temperatury 140°C i otrzymane w ten sposób wybarwienie płucze się gruntownie gorącą wodą i traktuje w ciągu 20 minut w temperaturze wrzenia roztworem, zawierającym na litr 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się na tkaninie intensywne żółte wybarwienie o czerwonym odcieniu o dobrej odporności na obróbkę moką, odporności na tarcie i na działanie światła.

W poniższej tablicy podano składniki czynne, składniki bierne i składniki reaktywne wiążące się z grupą aminową, z których można wytworzyć barwniki analogicznie do sposobu podanego w przykładach I–III, przy czym wyszczególniono także odcienie wybarwień uzyskanych według jednego z opisanych sposobów stosowania.

Skróty dla składników reaktywnych:

A = chlorek kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego.

B = chlorek kwasu 4-izopropilo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego.

Tablica

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
IV	kwas 2-amino-4,8-dwusulfonowy	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	A	żółty
V	"	"	B	"
VI	kwas 1-amino-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	"
VII	"	"	B	"
VIII	kwas 2-amino-5,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	"
IX	"	"	B	"
X	kwas 2-amino-6,8-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	"
XI	"	"	B	"
XII	kwas 4-aminoazobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	brązo-wo-żółty
XIII	kwas 1-amino-4-sulfonowy kwas 1-amino-6-sulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	B	"

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
XIV	kwas 2'/3'-sulfo-4'-aminofenylo-6-metylobenzotiazolo-7-sulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	A	żółty
XV	kwas 2-amino-4,8-dwusulfonowy	1-metyloamino-3-metoksybenzen	B	"
XVI	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	A	"
XVII	"	anilina	A	"

Przykład XVIII. Do roztworu 36,5 części soli sodowej kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się silnie mieszając w temperaturze 20°C, 24 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i przy ciągłym zobojętnianiu wydzielającego się kwasu solnego i utrzymywaniu wartości pH=6–7, i miesza tak długo, aż do stwierdzenia braku wolnej grupy aminowej. Otrzymany w ten sposób półprodukt barwnika po rozcieńczeniu 600 częściami wody i dodaniu 12 części sody sprzęga się w temperaturze 5–10°C z 17,5 częściami zdwuazowanego kwasu 2-aminobenzenosulfonowego, rozpuszczonego w 200 częściach wody. Barwnik o wzorze 41 powstały przy końcowej wartości pH około 7, wysala się 100 częściami soli kuchennej, odsącza, przemycwa i suszy w próżni w temperaturze 30–40°C. Barwnik przedstawia metalicznie błyszczące, czerwone igiełki, łatwo rozpuszczalne w wodzie z czerwonym zabarwieniem.

Jeśli tkaninę bawełnianą lub z celulozy regenerowanej wybarwi się lub wydrukuje według jednego z sposobów opisanych w przykładach I–III, stosując wyżej opisany barwnik, to otrzymuje się czyste niebieskawo — czerwone wybarwienie lub druk, o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Równie dobre wyniki otrzymuje się stosując następujący sposób: 50 g motek bawełny barwi się w 1 litrze kąpieli farbiarskiej o temperaturze 50°C, zawierającej 1,5 g powyższego barwnika, przy czym temperaturę podnosi się w ciągu 30 minut z 50°C do około 85°C dodając w kilku porcjach łącznie 100 g soli kuchennej, a następnie dodaje się 20 g sody i w ciągu 60 minut barwi w temperaturze 85°C. Po płukaniu, wrzącym mydleniu i suszeniu otrzymuje się wybarwienie niebieskawo-czerwone o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

W przytoczonej tablicy podano odcienie wybarwień, uzyskanych barwnikami, wytworzonymi z podanych w tablicy składników czynnych, składników biernych i wiążących się z ich grupami ami-

nowymi składników reaktywnych, analogicznie jak w sposobie podanym w przykładzie XVIII, lub także wytworzonymi przez reakcję odpowiednich barwników aminoazowych ze składnikami reaktywnymi, którymi to barwnikami można barwić lub drukować według wyżej opisanych sposobów materiały celulozowe.

Skróty składników reaktywnych są te same, które podano w tablicy przykładu III.

Tablica

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
XIX	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 1-aminobenzeno-8-hydroksynaftale- no-3,6-dwu-sulfonowy	B	czerwony
XX	"	kwasy 1-(3'-amino-benziloamino)- 8-hydroksynaftale- no-3,6-dwusulfonowy	A	"
XXI	"	"	B	"
XXII	kwasy 1-aminobenzeno-2-karbo- ksynaftale- no-4-sulfonowy	kwasy 1-aminobenzeno-8-hydroksynaftale- no-3,6-dwu-sulfonowy	A	"
XXIII	kwasy 1-aminobenzeno-4-metylo- sulfonowy	"	A	"
XXIV	kwasy 1-aminobenzeno-3-acetylo- aminobenzeno-6-sulfonowy	"	B	"
XXV	kwasy 1-aminobenzeno-3-(2'-[4'- sulfofenyloamino]-4'- chloro-1', 3', 5'- triazynylo-6')-aminobenzeno-6-sulfonowy	"	A	"
XXVI	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 2-aminobenzeno-5-hydroksynaftale- no-7-sulfonowy	A	pomarańczowy
XXVII	kwasy 1-aminobenzeno-3-(2'-[4'- sulfofenyloamino]-4'- metyloamino-1', 3', 5'- triazynylo-6')-aminobenzeno-6-sulfonowy	kwasy 2-aminobenzeno-5-hydroksynaftale- no-7-sulfonowy	A	"

Przykład	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	Odcień
5		triazynylo-6)-aminobenzeno-6-sulfonowy		
10	XXVII	kwasy 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwasy 2-metyloamino-5-hydroksynaftale- no-7-sulfonowy	A
15	XXVIII	kwasy 1-aminobenzeno-4-acetyloamino-6-sulfonowy	"	"
20	XXIX	"	kwasy 2-aminobenzeno-5-hydroksynaftale- no-7-sulfonowy	"
25				
30				

Przykład XXX. Do roztworu 21 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego w 100 częściach wody wprowadza się energicznie mieszając 24,0 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i w temperaturze 20°C miesza, ciągle zobojętniając wydzielający się kwas solny do wartości pH = 6—7, aż próba przy dwuazowaniu i sprzęganiu z kwasem 1-hydroksynaftale-4-sulfonowym da czyste zabarwienie żółtawo-czerwone. Powstały półprodukt barwnika, po dodaniu lodu dwuazuje się bezpośrednio 7 częściami azotynu sodowego i 28 częściami stężonego kwasu solnego, po czym łączy się go z przygotowanym uprzednio roztworem 47 części soli sodowej kwasu 1-benziloamino-8-hydroksynaftale-3,6-dwusulfonowego i 12 części sody w 200 częściach wody, przy czym następuje sprzęganie na barwnik o wzorze 42, który wysala się, odsącza, przemycza i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnik ten rozpuszcza się łatwo w wodzie z czerwonym zabarwieniem i daje według jednego z wyżej opisanych sposobów na materiałach celulozowych czyste niebieskawe-czerwone wybarwienie i druki.

W przytoczonej poniżej tablicy podano odcienie i wartości pH środowiska sprzęgania barwników, które analogicznie jak w przykładzie XXX wytwarza się ze składnika czynnego, ze składnika biernego i ze składnika reaktywnego wiążącego się ze składnikiem czynnym. Do barwienia i drukowania materiałów celulozowych barwnikami z tej tablicy można stosować uprzednio opisane metody.

Skróty podane dla składników reaktywnych są te same co w przykładzie III.

15
Tablica

Przy- kład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	pH środo- wiska sprzę- gania	Odcień
XXXI	kw. 1,3- dwuami- nobenze- no-4-sul- fonowy	kw. 2- aminonaf- taleno-5,7- dwusulfo- nowy	A	4—5	poma- rań- czowy
XXXII	"	kw. 2- aminonaf- taleno-3,6- dwusulfo- nowy	A	4—5	—
XXXIII	"	kw. 2- aminonaf- taleno-6- sulfonowy	B	4—5	szary
XXXIV	"	kw. 2-N- metylo- amino-8- hydrokso- naftaleno- 6-sulfo- nowy	A	4—5	—
XXXV	"	kw. 1-(3', 5'-dwu- chloro-1', 2'-tiazolo- 4'-karbo- ksyloami- do)-8-hy- droksynaft- taleno-3,6- dwusulfo- nowy	A	7—8	czere- wony
XXXVI	"	kw. 1-(2', 4'-dwuhy- drokso 1', 3', 5'-tria- zynylo-6'- amino)-8- hydrokso- naftaleno- 3,6-dwu- sulfonowy	B	7—8	"
XXXVII	"	kw. 1-(3', 5'-dwu- chloro-1', 2'-tiazolo- 4'-karbo- ksyloami- do)-8-hy- droksynaft- taleno-3,6- dwusulfo- nowy	A	7—8	"
XXXVIII	"	kw. 2- hydrokso- naftaleno- 3,6-dwu- sulfonowy	A	8	szkar- łatny

16

Przy- kład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Składnik reaktywny	pH środo- wiska sprzę- gania	Odcień
XXIX	"	kw. ace- tyloamino- -8-hydro- ksynaftale- no-3,6-dwu- sulfonowy	B	7—8	czere- wony
XL	"	1-(3'-sulfo- fenylo)-3- metylopi- razolon-5	A	6	żółty
XLI	kw. 1,3- dwuami- nobenze- no-4-sul- fonowy	1-(2', 5'- dwuchlo- ro-4'-sul- fofenylo)- 3-metylo- pirazon-5	A	6	"
XLII	"	1-(5', 7'- dwusulfo- naftylo-2')- 3-metylo- pirazon-5	A	6	"
XLIII	"	1-(3'-sulfo- fenylo)-3- metylo-5- amino-pi- razol	B	6	"
XLIV	kw. 1,4- dwuami- nobenze- no-3-sul- fonowy	kw. 2- amino-8- hydrokso- naftaleno- 6-sulfo- nowy	A	4—4,5	czere- wony
XLV	kw. 1,4- dwuami- nobenze- no-3-sul- fonowy	kw. 2- acetyloami- no-5-hy- droksynaft- taleno-7- sulfonowy	A	6—7	szkar- łatny
XLVI	"	kw. 1- acetylo- amino-5- hydrokso- naftaleno- 7-sulfo- nowy	B	6—7	czere- wony

Przykład XLVII. 51,6 części barwnika o wzorze 43 otrzymanego przez dwuazowanie kwasu 1-hydrokso-2-aminobenzeno-4-sulfonowego i sprzęganie z kwasem 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowym w środowisku woda/pirydyna w obecności sodu i następne traktowanie środkiem oddającym miedź, rozpuszcza się w 1500 częściach wody przy wartości pH = 7. Dobrze mieszając wprowadza się do tego roztworu w temperaturze 20°C, 24 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylo-sulfonylotiazolo-5-karboksyowego i zobojętnia na bieżąco wydzielający się kwas solny roztworem sodu do wartości pH = 5—7. Po stwierdzeniu, że nie

ma już żadnej wolnej grupy aminowej, utworzony barwnik reaktywny o wzorze 44 wysala się, wyciska, przemysla i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnikiem tym można barwić lub drukować tkaniny z materiałów celulozowych, według jednej z wyżej podanych metod, uzyskując wybarwienie rubinowe odporne na obróbkę mokrą, na tarcie i na działanie światła.

W przytoczonej tablicy podano kompleksy metali ciężkich dalszych barwników aminoazowych i składniki reaktywne związane z grupą aminową, jak również odcienie tych barwników na materiałach celulozowych. Wytwarzanie barwników aminoazowych, ich metalokompleksów oraz ich reakcje ze składnikami reaktywnymi można przeprowadzić analogicznie do sposobów podanych w przykładzie XLVII.

Skróty składników reaktywnych są te same, które podano w tablicy przykładu III.

Tablica

Przykład nr	Barwnik aminoazowy	Metal ciężki związany kompleksowo	Składnik reaktywny	Odcień
XLVIII	kw. 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4,6-dwusulfonowy →	Cu	A	rubinowy
XLIX	kw. 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	rubinowy
I	kw. 1-hydroksy-2-aminobenzeno-4-sulfonowy → kw. 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cu	A	rubinowy
II	kw. 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kw. 2-amino-9-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	Cr	A	zielonkawo-szary
III	kw. 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy → kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	Co	B	czerwono-czarny
IIII	1-amino-2-hydroksy-5-metylosulfonylobenzen → kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	fioletowy

Przykład nr	Barwnik aminoazowy	Metal ciężki związany kompleksowo	Składnik reaktywny	Odcień
LIV	— " —	Co	A	szary
IV	— " —	Cr	A	zielonkawo-szary
LVI	kw. 1-amino-2-metylobenzeno-4-sulfonowy → 1-amino-2-hydroksy-5-metylobenzen → kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	Cu	B	niebieski
LVII	— " —	Co	B	szary
LVIII	— " —	Cr	A	zielonkawo-czarny
LIX	kw. 1-amino-2-chlorobenzeno-4-sulfonowy → 1-hydroksy-2-acetyloaminobenzen), zmydla się, → kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	Cu	A	granatowy
IX	— " —	Co	A	szary
LXI	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kw. 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 1,3-dwu-hydroksybenzen	Co	A	szary
LXII	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy ← kw. 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	Co	A	szary
LXIII	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy ← kw. 1-hydroksy-2,6-dwuaminobenzeno-4-sulfonowy → 3-metylopirazon-5	Co	A	szary

Przykład LXIV. Z 96 części (w przeliczeniu na produkt 100%) świeżo przygotowanego chloru kwasu Cu-ftalocyjaninoczwterosulfonowego, otrzymanego w zwykły sposób działaniem kwasu chlorosulfonowego i chlorku tionylu na ftalocyjaninę miedzi, lub izomerycznego czterosulfochloru ftalocyjaniny miedzi, wytworzonego z kwasu 1-sulfobenzeno-3,4-dwukarboksylowego poprzez odpowiedni kwas Cu-ftalocyjaninoczwterosulfonowy, w postaci wilgotnego, dobrze przemytego płacka

z filtra próżniowego, tworzy się zawiesinę w 500 częściach wody i 500 częściach lodu, dodaje do tego roztwór 50 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego w 500 częściach wody i przez dodanie sody ustala się wartość pH mieszaniny na 8,5. Zawiesinę miesza się w ciągu 24 godzin w temperaturze pokojowej, przy czym utrzymuje się stale wartość pH = 8,5 przez dodawanie na bieżąco sody. Powstały produkt kondensacji wytrąca się przy wartości pH=1—2 przez dodanie soli kuchennej, odsącza, przemycwa i następnie ponownie rozpuszcza w 1000 częściach wody, tworząc roztwór obojętny. Do niebieskiego roztworu wprowadza się 72 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego w wodzie ze środkiem zwilżającym i przy stałym zobojętnianiu wydzielającego się kwasu solnego, roztworem sody do wartości pH = 5 — 7, miesza się w temperaturze 20°C, aż do stwierdzenia braku wolnej grupy aminowej. Otrzymany w ten sposób barwnik reaktywny o wzorze 45 wysala się, przemycwa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Stanowi on ciemnoniebieski proszek, rozpuszczalny w wodzie z niebieskim zabarwieniem, barwiący bawełnę i zregenerowaną celulozę, według jednej z powyżej podanych metod barwienia i drukowania, na czyste odcienie błękitu, o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Zamiast 96 części czterosulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, można zastosować także przy takim samym postępowaniu jak w przykładzie LXIV, 87 części (w przeliczeniu na 100% produkt) trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi lub niklu, otrzymanego działaniem kwasu chlorosulfonowego na ftalocyjaninę miedzi lub niklu, przy czym trójsulfochlorek ftalocyjaniny miedzi lub niklu wprowadza się w postaci wilgotnego, dobrze przemytego wodą lodową płacka z filtra próżniowego. Otrzymuje się tu również barwniki reaktywne, barwiące tkaniny na kolor czysto niebieski.

Postępując jak w przykładzie LXIV, lecz wychodząc z 87 części trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi i stosując zamiast 50 części soli sodowej kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-4-sulfonowego, 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwusulfonowego lub 90 części soli sodowej kwasu 4,4'-dwuaminostylbeno-2,2'-dwusulfonowego otrzymuje się barwniki reaktywne, barwiące materiały celulozowe według jednej z wyżej podanych metod, na czyste niebieskie odcienie, odporne na obróbkę na mokro, na tarcie i na działanie światła.

Jeżeli wychodzi się z 4', 4'', 4''', 4'''' — czterofenylo-Cu-ftalocyjaniny, to otrzymuje się po chlorosulfonowaniu i reakcji z kwasem 1,3-fenyldwuamino-4-sulfonowym i po acylowaniu chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego barwnik reaktywny barwiący materiały celulozowe w obecności środka wiążącego kwas, na czyste zielone odcienie, odporne na obróbkę moką na tarcie i na działanie światła.

Przykład LXV. 71 części barwnika amino-antrachinowego otrzymanego przez reakcję kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2-sulfonowego z nadmiarem kwasu 4,4'-dwuaminodwufenylo-2,2'-dwu-

sulfonowego, rozpuszcza się w 700 częściach wody, do roztworu tego wprowadza się w temperaturze 20°C, dobrze mieszając 24 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i utrzymuje wartość pH w granicach 6 — 7 przez dodawanie stopniowe roztworu sody. Po stwierdzeniu braku wolnej grupy aminowej, otrzymany barwnik o wzorze 46 wysala się, odsącza, przemycwa i suszy w próżni w temperaturze 30—40°C. Barwnik ten barwi bawełnę i regenerowaną celulozę, według jednego z wyżej podanych sposobów na odcienie niebieskie, odporne na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Postępując jak w przykładzie LXV lecz stosując zamiast 71 części użytego tam barwnika wyjściowego równoważne ilości jednej z następujących pochodnych kwasu 1-amino-4- (aminoaryloamino) -antrachinono-2-sulfonowego, otrzymuje się podobne barwniki, dające również niebieskie wybarwienie o podobnych trwałościach jak barwnik o wzorze 46. Wspomnianymi pochodnymi kwasu 1-amino-4- (aminoaryloamino) -antrachinono-2-sulfonowego są: kwas 1-amino-4- (4'-amino-2'-sulfofenyloamino) -antrachinono-2-sulfonowy kwas 1-amino-4- (4'-aminofenyloamino) -antrachinono-2,6-dwusulfonowy, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-4- (4'-aminofenyloamino) -antrachinono-2,5- i 2,8-dwusulfonowego, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-4- (4'-amino-2'-sulfofenyloamino) -antrachinono-2,5- i -2,8-dwusulfonowego, mieszanina izomeryczna kwasu 1-amino-4- (3'-aminofenyloamino) -antrachinono-2,5- i -2,8-dwusulfonowego, kwas 1-amino-4- (3'-aminofenyloamino) -antrachinono-2,6-dwusulfonowy, kwas 1-amino-4- (3'-amino-4'-sulfofenyloamino) -antrachinono-2-sulfonowy. Stosując kwas 1-amino-4- (4'-[4''-amino-2''-sulfenylo] -aminofenylo) -antrachinono-2,6-dwusulfonowy otrzymuje się barwniki reaktywne barwiące na kolor niebieskawo-szary.

Przykład LXVI. Jeżeli postępuje się jak w przykładzie XLVII, lecz wychodzi zamiast tam zastosowanego barwnika aminomonoazowego, zawierającego miedź, z równoważnej ilości kompleksu chromowego barwnika aminoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-2-hydroksy-3-chlorobenzeno-5-sulfonowego z 1-[3'-(3''-aminofenylo)] -sulfonyloimidodisulfonylofenylo-3-metylopirazonem-5, to otrzymuje się barwnik reaktywny, barwiący materiały celulozowe według jednej z wyżej podanych metod, na odcienie żółtobrazowe, o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Przykład LXVII. 0,1 mola związku miedziokompleksowego o wzorze 47 rozpuszcza się w 3000 części objętościowych wody przy wartości pH = 6, i w trakcie mieszania w temperaturze około 50°C zadaje 24 częściami wagowymi (0,1 mola) chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego. Mieszaninę miesza się aż do zakończenia kondensacji, barwnik wytrąca się przez dodanie małej ilości chlorku sodowego i oddziela. Osad przemycwa się acetonem i suszy w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zielonym zabarwieniem i bar-

wiący bawełnę, według sposobów podanych w przykładach I—III, na odcień zielony.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem o temperaturze 20—25°C, zawierającym w litrze kąpeli farbiarskiej 25 g powyższego barwnika i 0,5 g niejonowego środka zwilżającego (na przykład polioleksetylenowego alkoholu olejowego), 150 g mocznika i 20 g węglanu sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma walcami gumowymi do zawartości wilgoci około 100%. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 50—60°C, tkaninę ogrzewa się w ciągu 10 minut do temperatury 140°C i otrzymywane w ten sposób wybarwienie płucze dokładnie gorącą wodą i w ciągu 20 minut obrabia wrzącym roztworem, zawierającym w 1 litrze 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się zielone wybarwienie o dobrej odporności na obróbkę moką na tarcie i na działanie światła.

Również stosując inne metody barwienia i drukowania opisane w przykładach I—III, XVIII i XXX, otrzymuje się na materiałach celulozowych czyste odcienie zielone o dobrej trwałości.

Przykład LXVIII. 0,1 mola pasty związku aminoazowego o wzorze 48, otrzymanego przez sprzęganie związku dwuazoniowego powstałego z kwasu 6-acetamino-2-aminonafthaleno-4,8-dwusulfonowego, z kwasem 2-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym, zmydlenie i przeprowadzanie związku monoazowego w kompleks miedziowy, rozpuszcza się w 2000 częściach objętościowych wody przy wartości pH = 6,5 i zadaje 24 częściami wagowymi chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego. Mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 20°C aż do zakończenia kondensacji, przy czym wartość pH roztworu reakcyjnego utrzymuje się w granicach 6—7 przez dodawanie sody. Po zakończeniu reakcji barwnik wysala się, oddziela i suszy w próżni.

Wysuszony barwnik stanowi ciemny proszek, rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem fioletowym, barwiący bawełnę w obecności alkaliów w odcieniach niebieskavo-fioletowych.

Przykład LXIX. 27,5 części soli sodowej

kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego rozpuszcza się w 150 częściach wody, zadaje 24,0 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i miesza w temperaturze 20°C przy stałym zobojętnianiu tworzącego się kwasu solnego łącznie z 34 częściami objętościowymi 16% roztworu sody, utrzymując wartość pH w granicach 4—6. Po krótkim czasie acylowanie zostaje zakończone i wartość pH = 6 nie ulega już zmianie.

Następnie dodaje się 30 części kwaśnego węglanu sodowego i wkrapla w ciągu 15 minut, w temperaturze 20°C zawieszinę dwuazową składającą się z 34 części dwusodowej soli kwasu 2-aminonafthaleno-1,7-dwusulfonowego w 200 częściach wody. Natychmiast wytworzony pomarańczowy barwnik reaktywny o wzorze 49 wyosabia się całkowicie po dodatkowym jednogodzinnym mieszanii przez dodanie 80 części soli kuchennej, po czym się go odsąca, przemycwa rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w próżni w temperaturze 35°C. Barwione materiały celulozowe według uprzednio podanych sposobów na kolor pomarańczowy z czerwonym odcieniem, o bardzo dobrej odporności na obróbkę moką i dobrej odporności na działanie chloru.

Jeżeli w przykładzie tym zamiast 24 części wagowych chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego zastosuje się równoważne ilości chlorku kwasu 4-izopropylu-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, to otrzymuje się barwnik reaktywny, barwiący na kolor pomarańczowy, którego własności farbiarskie podobne są do własności odpowiedniej pochodnej 4-metylowej.

W analogiczny sposób otrzymuje się barwniki reaktywne pomarańczowe do czerwonych, przez acylowanie kwasów aminohydroksynaftalenosulfonowych, podanych w kolumnie 3 przytoczonej tablicy, chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i sprzęganie utworzonych kwasów acyloaminohydroksynaftalenosulfonowych ze składnikami czynnymi wymienionymi w kolumnie 2.

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	Kwas aminohydroksynaftalenosulfonowy	Odcień na bawełnie
LXX	kwas 2-aminonafthaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXI	— " —	kwas 2-(β-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXII	— " —	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXIII	— " —	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
LXXIV	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkariatny
LXXV	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
LXXVI	kwas 2-aminonafthaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXVII	— " —	kwas 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"

Przykład nr	Składnik czynny	Kwas aminohydroksynaftalenosulfonowy	Odcień na bawełnie
LXXVIII	— " —	kwas 2-(β-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXIX	— " —	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXX	— " —	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
LXXXI	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkariatny
LXXXII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	szkariatny
LXXXIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXXIV	— " —	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXXV	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkariatny
LXXXVI	kwas 2-aminobenzenosulfonowy	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
LXXXVII	— " —	kwas 2-(β-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
LXXXVIII	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	szkariatny
LXXXIX	— " —	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
XC	— " —	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	pomarańczowy
XCI	kwas 2-aminonaftaleno-1-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskawoczerwony
XCII	— " —	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
XCIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
XCIV	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	niebieskawoczerwony
XCV	— " —	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
XCVI	kwas 2-aminonaftaleno-1,7-dwusulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
XCVII	— " —	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
XCVIII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5,7-trójsulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
XCIX	kwas 1-amino-4-chlorobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
C	kwas 1-amino-2-metoksybenzeno-5-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CI	kwas aminobenzeno-2-karboksylo-4-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CII	kwas 1-amino-4-acetyloaminobenzeno-2-sulfonowy	— " —	"
CIII	— " —	— " —	fioletowy
CIV	— " —	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	niebieskawoczerwony

Przykład CV. 56,8 części barwnika dwuaminoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-3-acetyloaminobenzeno-6-sulfonowego z kwasem 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowym w środowisku kwasu octowego i następną alkaliczną lub kwaśną hydrolizę grupy acetyloaminowej, rozpuszcza się w 450 częściach wody przy wartości pH = 7. Po dodaniu 24 części

chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonilotiazolo-5-karboksylowego, roztwór miesza się w ciągu 1 60 godziny w temperaturze 50°C przy stałym zobojętnianiu wydzielającego się kwasu solnego roztworem sody do wartości pH = 4—6. Po zakończeniu 65 acylowania wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 50 wysala się, odsącza, ponownie rozpuszcza w 4000 częściach wody w temperaturze 30°C, prze-

sąca i z przesączu wytrąca w całkowicie czystej postaci przez dodanie 400 części soli kuchennej. Barwnik jak zwykle suszy się w próżni w temperaturze 35°C. Barwi on materiały celulozowe według jednej z uprzednio podanych metod, na trwałe odcienie żółtawo-pomarańczowe.

Przykład CVI. Do obojętnego roztworu 60 części soli trójsodowej barwnika aminoazowego, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowego z 3-acetyloaminoaniliną w środowisku kwasu octowego, w 500 częściach wody dodaje się 24 części chloru kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 45°C, przy czym utrzymuje się wartość pH roztworu około 6 przez ciągłe dodawanie ługu sodowego. Częściowo wytrącony produkt acylowania wytrąca się całkowicie przy wartości pH = 6,5 przez dodanie 100 części soli kuchennej i odsąca. W celu oczyszczenia otrzymanego w ten sposób barwnika reaktywnego można go ponownie rozpuścić w 2500 częściach wody o temperaturze 30°C, przesączyć i jeszcze raz wytrącić przez wysolenie przesą-

czu 350 częściami soli kuchennej. Otrzymany barwnik ma wzór 51 i po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze 35°C i zmieleniu stanowi żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z żółtym zabarwieniem i barwiący włókna celulozowe, według jednej z uprzednio podanych metod barwienia, w obecności środków wiążących kwas, na bardzo trwałe czerwono-żółte odcienie. Także na wełnie i włóknach poliamidowych otrzymuje się trwałe, żółte wybarwienie.

Do podobnych barwników dochodzi się postępując w wyżej podany sposób, z tym, że zamiast 60 części soli sodowej kwasu 4'-amino-2'-acetyloamino-1'-fenyloazonaftaleno-(2)-3,6,8-trójsulfonowego, stosuje się odpowiednie ilości barwników aminoazowych, wytworzonych ze związków aminowych podanych w kolumnie 2 przytoczonej tablicy i ze składników biernych podanych w kolumnie 3, w sposób zwykły przez dwuazowanie i sprzęganie w środowisku kwasu octowego, i acyluje chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego.

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CVII	kwas 2-aminonaftaleno-1,5-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono-żółty
CVIII	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CIX	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwono-żółty
CX	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CXI	"	3-aminofenylo-mocznik	"
CXII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXIII	kwas 2-aminonaftaleno-2,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono-żółty
CXIV	"	kwas 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	czerwono-żółty
CXV	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CXVI	"	3-aminofenylo-mocznik	"
CXVII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXVIII	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono-żółty
CXIX	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	czerwono-żółty
CXX	kwas 1-aminonaftaleno-3,7-dwusulfonowy	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CXXI	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CXXII	kwas 2-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	1-amino-3-metylo-6-metoksybenzen	silnie czerwono-żółty
CXXIII	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwono-żółty
CXXIV	"	3-aminofenylo-mocznik	"
CXXV	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXXVI	"	kwas 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CXXVII	kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CXXVIII	"	kwas 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwono-żółty

Przykład nr	składnik czynny	składnik bierny	Odcień na bawełnie
CXXIX	"	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	czerwonawo- żółty
CXXX	kw. 2-aminonaftaleno-4,8- dwusulfonowy	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	żółty
CXXXI	"	kw. 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CXXXII	kw. 2-aminonaftaleno-4,8- dwusulfonowy	kw. 1-amino-2-metoksynaftaleno-6-sulfonowy	silnie czerwonawo- żółty
CXXXIII	"	1-metyloamino-3-metylobenzen	żółty
CXXXIV	"	1-etyloamino-3-metylobenzen	"
CXXXV	"	N-metyloanilina	"
CXXXVI	"	N-etyloanilina	"
CXXXVII	"	N-(β-hydroksyetylo)-anilina	"
CXXXVIII	"	N-butyloanilina	"
CXXXIX	kw. 2-aminonaftaleno-3,6,8- trójsulfonowy	anilina	czerwonawo- żółty
CXXXL	"	1-amino-3-metylobenzen	"
CXLI	"	3-aminofenylomocznik	"
CXLII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CXLIII	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metoksybenzen	żółtawo- pomarań- czowy
CXLIV	"	1-amino-3-acetyloamino-6-metylobenzen	czerwonawo- żółty
CXLV	"	1-amino-3-metanosulfonyloaminobenzen	"
CXLVI	"	2,5-dwumetoksyanilina	żółtawo- pomarań- czowy
CXLVII	kw. 2-aminonaftaleno-3,6,8- trójsulfonowy	3-metylo-6-metoksyanilina	żółtawo- pomarań- czowy
CXLVIII	"	N-metyloanilina	czerwonawo- żółty
CXLIX	"	N-etyloanilina	"
CL	"	N-butyloanilina	"
CLI	"	N-(β-hydroksyetylo)-anilina	"
CLII	"	3-(N-etyloanilino)-toluen	"
CLIII	"	2-aminotoluen	"
CLIV	"	1-amino-2,5-dwumetylobenzen	silnie czerwonawo- żółty
CLV	"	1-amino-2-metoksybenzen	"
CLVI	"	1-amino-3-metoksybenzen	czerwonawo- żółty
CLVII	"	1-etyloamino-3-metoksybenzen	"
CLVIII	"	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CLIX	"	kw. 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CLX	kw. 2-aminonaftaleno-4,6,8- trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	"
CLXI	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CLXII	kw. 1-aminonaftaleno-2,4,7- trójsulfonowy	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CLXIII	"	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CLXIV	kw. 4-nitro-4'-aminostyl- beno-2,2'-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	czerwonawo- żółty
CLXV	"	3-aminofenylomocznik	"
CLXVI	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	"
CLXVII	"	N-metyloanilina	"
CLXVIII	"	N-etyloanilina	"
CLXIX	"	N-butyloanilina	"
CLXX	"	N-(β-hydroksyetylo)-anilina	"
CLXXI	"	N-(N-etyloamino)-3-metylobenzen	"

Przykład nr	składnik czynny	składnik bierny	Odcień na bawełnie
CLXXII	kw. anilino-2,5-dwusulfo- nowy	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	"
CLXXIII	"	kw. 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXIV	"	1-amino-3-metylobenzen	żółty
CLXXV	"	1-amino-3-acetyloaminobenzen	"
CLXXVI	"	1-amino-2-metoksy-5-metylometylobenzen	czerwonawo- żółty
CLXXVII	kw. anilino-2,5-dwusulfo- nowy	1-amino-2,5-dwumetoksybenzen	czerwonawo- żółty
CLXXVIII	kw. anilino-2,4-dwusulfo- nowy	1-amino-2-metoksy-5-metylobenzen	"

Przykład CLXXIX. 65 części barwnika o wzorze 52 (wytworzonego przez sprzęganie zdwuzowanego kwasu 1-hydroksy-2-aminobenzenu-4,6-dwusulfonowego z kwasem 2-amino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym i miedziowanie otrzymanego barwnika azowego) rozpuszcza się w 700 częściach wody z odczynem obojętnym. Dodaje się 24,0 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i miesza w temperaturze 20°C, zobojętniając stale wydzielający się kwas solny roztworem sody do wartości pH = 5—6, aż

do stwierdzenia braku wolnej grupy aminowej. Powstały barwnik reaktywny o wzorze 53 wysala się, odsacza, przemylwa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwi on materiały celulozowe według jednej z powyżej podanych metod w bardzo trwałych odcieniach rubinowych.

Barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się analogicznie do powyższego sposobu, z kompleksów miedziowych barwników azowych, otrzymanych z podanych w przytoczonej tablicy składników czynnych i biernych.

Tablica

Przykład nr	składnik czynny	Składnik bierny	Odcień na bawełnie
CLXXX	kw. 1-hydroksy-2-amino- benzeno-4-sulfonowy	kw. 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	rubinowy
CLXXXI	"	kw. 2-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXXII	"	kw. 2-(β-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXXIII	"	kw. 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CLXXXIV	kw. 1-hydroksy-2-amino- benzeno-4,6-dwusulfonowy	kw. 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowy	"
CLXXXV	"	kw. 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"
CLXXXVI	"	kw. 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXXVII	"	kw. 1-etyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXXVIII	"	kw. 2-(β-hydroksyetyloamino)-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	"
CLXXXIX	kw. 1-hydroksy-2-amino- benzeno-4,6-dwusulfonowy	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	fioletowy
CXC	"	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
CXCI	kw. 1-hydroksy-2-amino- benzeno-5-sulfonowy	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	fioletowy
CXCII	"	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	"
CXCIII	kw. 1-hydroksy-2-amino- -4-acetyloaminobenzenu-6-sulfonowy	kw. 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskawo- fioletowy
CXCIV	kw. "	kw. 1-etoksy-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	"

Przykład nr	składnik czynny	składnik bierny	Odcień na bawełnie
	(następnie zmydla się grupę acetyloaminową w położeniu 4)		
CXCV	„	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwu-sulfonowy	niebieski
CXCVI	„	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trój-sulfonowy	„
CXCVII	kwasy 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-dwu-sulfonowy	„
CXCVIII	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	„	„
	(grupę nitro w pozycji 6 redukuje się następnie do $-NH_2$).		
CXCIX	kwasy 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trój-sulfonowy	„
	(następnie redukuje się grupę nitro w pozycji 6 do $-NH_2$)		
CC	kwasy 1-hydroksy-2-amino-6-acetyloaminobenzeno-4-sulfonowy	kwasy 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,6-trój-sulfonowy	„
	(grupę acetyloaminową w pozycji 6 zmydla się).		

Przykład CCI. Postępuje się jak podano w przykładzie XXX, z tym, że zdwuazowany produkt zawierający reaktywne grupy, sprzęga się w środowisku alkalicznym od sody, zamiast z 47 częściami soli sodowej kwasu 1-benzoilamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, z 40 częściami soli sodowej kwasu 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego i wydziela utworzony barwnik o wzorze 54 sposobem podanym w przykładzie XXX. Barwnik jest rozpuszczalny w wodzie i barwi materiały celulozowe według metody napawania — utrwalania termicznego (w temperaturze $140^{\circ}C$), w odcieniach niebieskawo-czerwonych o wywabie białym, odpornych na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Przykład CCII. Roztwór 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego i 6,9 części azotynu sodowego w 200 częściach wody wprowadza się do mieszaniny 100 części lodu i 28 części objętościowych stężonego kwasu solnego, po czym w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny miesza w temperaturze $0-10^{\circ}C$, a następnie usuwa nadmiar kwasu azotowego. Do otrzymanej w ten sposób zawiesiny związku dwuazowego dodaje się w temperaturze $0-10^{\circ}C$, ochłodzony i przez to znowu częściowo wykryształizowany roztwór sporządzony z 26,2 części soli potasowej kwasu 1-amino-naftaleno-8-sulfonowego w 250 częściach gorącej wody, i silnie kwaśną mieszaninę sprzęgania zobojętnia się w temperaturze $10-20^{\circ}C$ przez ostrożne dodawanie ługu sodowego do uzyskania wartości $pH = 4$. Sprzęganie jest szybko zakończone. Utworzony barwnik aminoazowy wysala się całkowicie 100

częściami soli kuchennej, odsącza, przemywa i ponownie rozpuszcza w 500 częściach wody w temperaturze $10^{\circ}C$ i przy wartości $pH = 6-7$. Wodny roztwór zadaje się 24 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i miesza w temperaturze $10^{\circ}C$ przy stałym zobojętnianiu roztworem sody wydzielającego się kwasu solnego do wartości $pH = 5$. Po stwierdzeniu, że nie ma więcej w roztworze barwnika aminoazowego, częściowo wytrącony barwnik reaktywny o wzorze 55 wysala się 40 częściami soli kuchennej, odsącza i w celu oczyszczenia, ponownie rozpuszcza w 800 częściach gorącej wody. Po przesączeniu wytrąca się z przesączu czysty barwnik przez dodanie 80—100 części soli kuchennej. Po odsączeniu, wysuszeniu w temperaturze $35^{\circ}C$ i zmieleniu, otrzymuje się żółty proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie z zabarwieniem żółtym, który barwi włókna celulozowe według jednej z powyżej podanych metod, w obecności środków wiążących kwas, w odcieniach żółtych o bardzo dobrej odporności na obróbkę moką, na działanie światła i chloru. Trwałe żółte wybarwienie otrzymuje się także na wełnie i włóknach poliamidowych.

Jeżeli postępuje się jak w wyżej podany sposób, lecz zamiast 19,5 części soli sodowej kwasu 1-aminobenzeno-4-sulfonowego zastosuje się do sprzęgania z kwasem 1-aminonaftaleno-8-sulfonowym równoważne ilości składników czynnych, podanych w przytoczonej poniżej tablicy, to otrzymuje się po acylowaniu chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, również wartościowe reaktywne barwniki żółte do brązowych.

Tablica

Składnik czynny	Odcień na włóknach celulozowych
Kwas 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowy	czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy	silnie czerwonawo-żółty
Kwas 2-aminonaftaleno-5,7-dwusulfonowy	"
Kwas 2-aminonaftaleno-6,8-dwusulfonowy	"
Kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	"
Kwas 2-aminonaftaleno-3,6,8-trójsulfonowy	"
Kwas 4-aminoazobenzeno 3,4'-dwusulfonowy	żółtawo-brązowy
Kwas 4-amino-2-acetyloaminoazobenzeno 2',5'-dwusulfonowy	pomarańczowo-brązowy
Związek o wzorze 56 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	czerwonawo-brązowy
Związek o wzorze 57 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminobenzeno-2,5-dwusulfonowego z mieszaniną technicznie czystych kwasów 1-aminonaftaleno-6 i 7-sulfonowego)	"
Związek o wzorze 58 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z kwasem 1-aminonaftaleno-6-sulfonowym)	fioletowo-brązowy
Związek o wzorze 59 (otrzymany przez sprzęganie w środowisku kwaśnym kwasu 1-aminonaftaleno-2,5,7-trójsulfonowego z 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenem)	czerwonawo-brązowy

Przykład CCIII. Tkaninę celulozową drukuje się pastą w 1 kilogramie 30 g barwnika opisanego w przykładzie XVIII, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęszczacza, 10 g sody i 10 g soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego oraz wody — dopełnia się do 1 kg, a następnie suszy tkaninę wstępnie po czym paruje w odpowiednim parowniku przez 30 sekund w temperaturze 103—115°C. Po spłukaniu i wrzącym mydleniu otrzymuje się intensywny niebieskawo-czerwony druk o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Przykład CCIV. Mieszaninę roztworów zawierających po 65,5 części 2:1 chromowego i 2:1 kobaltowego kompleksu barwnika o wzorze 60, z których każdy jest rozpuszczony w 400 częściach wody, miesza się z 48 częściami drobno sproszkowanego chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonolotiazolo-5-karboksylowego w ciągu około 2 godzin w temperaturze 20°C utrzymując wartość pH w granicach 4,5—5,5. Po chromatograficznym stwier-

dzeniu, że nie ma już barwnika aminoazowego (kompleks kobaltowy: niebieski, kompleks chromowy: niebiesko-zielony), utworzoną mieszaninę obu barwników reaktywnych wysala się chlorkiem potasowym, odsącza i suszy.

Barwnik daje na materiałach celulozowych, przy barwieniu metodą napawania lub druku, w obecności środków wiążących kwas, intensywne czarne wybarwienie, o bardzo dobrej odporności na obróbkę moką i działanie światła.

Postępując podobnie, lecz stosując mieszaninę kompleksów 2:1 chromowego i 2:1 kobaltowego następujących barwników aminoazowych, otrzymuje się również wartościowe, czarne barwniki:

Tablica

Składnik czynny	Składnik bierny	wartość pH środowiska sprzęgania
1-hydroksy-2-amino-4-nitrobenzen	kwas 1-hydroksy-8-aminonaftaleno-3,6-dwusulfonowy	9
kwas 1-hydroksy-2-amino-4-nitronaftaleno-7-sulfonowy	"	9

Przykład CCV. Do obojętnego roztworu 53,15 części soli dwusodowej, barwnika aminoazowego w 300 częściach wody, otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'-sulfofenilo)-3-metylopirazonem-5 i następną redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodowym, dodaje się 24,0 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonolotiazolo-5-karboksylowego i mieszaninę miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 25°C, przy czym wydzielający się kwas solny na bieżąco zobojętnia się roztworem sody do wartości pH = 4—6. Wydzielony barwnik o wzorze 61 odsącza się, rozpuszcza na ciepło w 3000 częściach wody przy wartości pH = 6—7, przesącza i z przesącza ponownie wytrąca przez dodanie soli kuchennej. Po odsączeniu, wysuszeniu i sproszkowaniu otrzymuje się żółty proszek, dobrze rozpuszczalny w wodzie, barwiący materiały celulozowe z obfitej kąpieli w temperaturze 85°C, lub metodą napawania lub leżakowania z sodą jako środkiem wiążącym kwas, na czyste, żółte odcienie odporne na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

Jeżeli postępuje się jak wyżej podano, lecz zamiast tam zastosowanego barwnika aminoazowego użyje się równoważne ilości barwników aminoazowych, utworzonych ze składników podanych w przytoczonej poniżej tablicy, to otrzymuje się również wartościowe, nowe barwniki reaktywne.

W tablicy tej, wyrażenie „zmydla się” oznacza, że po sprzęganiu zmydla się dodatkowo grupę acyloaminową zawartą w barwniku aminoazowym, podczas gdy wyrażenie „redukuje się” oznacza, że zawartą w składniku dwuazowym, grupę nitrową, po sprzęganiu redukuje się do grupy aminowej, przy czym wytwarza się pożądaný barwnik.

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	wartość pH środkowa sprężania	Odcień na celulozie
CCVI	Kwas 1-amino-4-nitrobenze- no-2-sulfonowy	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	5-6	żółty
CCVII	„ (następnie redukuje się grupę nitrową w poz. 4)	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	5-6	czerwo- nawo- żółty
CCVIII	„	1-(3'-sulfofenylo)-3-metylo-5-aminopirazon	6-7	żółty
CCIX	kwas 1-amino-3-acetyloami- nobenzeno-6-sulfonowy	„	6-7	„
CCX	(następnie zmydla się grupę acetyloaminową w pozycji 3)			
CCXI	2 mole kwasu 1-amino-3- acetyloaminobenzeno-6-sul- fonowego (zmydla się)	1-(β-hydroksyetylo)-3-metylopirazon-5	5-6	„
CCXII	1 mol kwasu 1-amino-3- acetyloaminobenzeno-6-sul- fonowego (zmydla się)	1 mol dwupirazonu (z kwasu 4,4'-dwyhydra- zynodwubenzyl-2,2'-sulfonowego i acetylo- octanu etylu)	5-6	„
CCXIII	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	5-6	żółty
CCXIV	kwas 1-amino-5-acetyloami- nonaftaleno-3,7-dwusulfono- wy (zmydla się)	1-(4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazon-5	5-6	czerwo- nawo- żółty
CCXV	kwas 1-amino-2-metyloben- zeno-4,6-dwusulfonowy	kwas 2-acetyloamino-5-hydroksynaftaleno-7- sulfonowy (zmydla się)	7-8	poma- rańczo- wy
CCXVI	„	kwas 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6- sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwo- ny
CCXVII	kwas 1-amino-2-metyloben- zeno-4,6-dwusulfonowy	kwas 1-chloro-2-acetyloamino-5-hydroksynaft- taleno-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	poma- rańczo- wy
CCXVIII	kwas 1-aminobenzeno-2-sul- fonowy	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6- dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwo- ny
CCXIX	kwas 2-aminonaftaleno-3,6- dwusulfonowy	„	7-8	niebies- kawo- czerwo- ny
CCXX	kwas 2-aminonaftaleno-3,7- dwusulfonowy	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6- dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	niebies- kawo- czerwo- ny
CCXXI	kwas 2-aminonaftaleno-4,8- dwusulfonowy	„	7-8	„
CCXXII	kwas 2-aminonaftaleno-3,6- dwusulfonowy	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	„
CCXXIII	kwas 2-aminonaftaleno-4,8- dwusulfonowy	kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6- dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	„
CCXXIV	kwas 1-amino-4-metoksy- benzeno-2-sulfonowy	kwas 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-5-hydro- ksynaftaleno-7-sulfonowy (zmydla się)	7-8	żółtawo- czerwo- ny
CCXXV	„	kwas 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydro- ksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwo- ny
CCXXVI	kwas 1-aminobenzeno-2-sul- fonowy	kwas 2-(N-acetylo-N-metyloamino)-8-hydro- ksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	czerwo- ny
CCXXVII	kwas 1-aminobenzeno-3-sul- fonowy	„	7-8	„
CCXXVIII	kwas 1-aminobenzeno-4-sul- fonowy	„	7-8	„
CCXXIX	kwas 1-aminobenzeno-4-sul- fonowy	„	7-8	„
CCXXX	kwas 1-amino-4-metyloben- zeno-2-sulfonowy	„	7-8	„

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	wartość pH środowiska sprzęgania	Odcień na celulozie
CCXXIX	kw. 1-amino-2,4-dwumetylobenzeno-6-sulfonowy	"	7-8	"
CCXXX	"	kw. 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXXI	"	kw. 2-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy (zmydla się)	7-8	"
CCXXXII	kw. 4-aminoazobenzeno-3,4'-dwusulfonowy	1-amino-3-acetyloaminobenzen	5-6	żółto-brązowy
CCXXXIII	"	1-amino-3-hydroksyacetyloaminobenzen	5-6	"
CCXXXIV	"	kw. 1-aminonaftaleno-6-sulfonowy	5-6	"
CCXXXV	"	kw. 1-aminonaftaleno-7-sulfonowy	5-6	"
CCXXXVI	"	kw. 1-amino-2-(4'-amino-2'-sulfofenylo)-1'(-azo)-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	5-6	czarny

Przykład CCXXXVII. 52,4 części soli dwusodowej kwasu 4-([4"-aminofenylo]-amino)-2'-nitrodwufenyloamino-3,4'-dwusulfonowego rozpuszcza się w 1000 częściach wody i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C z 24,0 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metoksylsulfonotiazolo-5-karboksylowego. Wydzielający się przy tym kwas solny zobojętnia się na bieżąco solą do wartości pH = 4-6. Utworzony reaktywny barwnik nitrowy o wzorze 62 wysala się, odsącza lub według jednej ze zwykłych metod napawania w obecności sody jako środka wiążącego kwas, na ciemne fioletowo-brązowe tony odporne na obróbkę mokrą i na tarcie.

Przykład CCXXXVIII. Obojętny roztwór 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-(2'-metylo-3'-aminofenylo) -aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowego w 1000 częściach wody miesza się w ciągu 1 godziny w temperaturze 20°C z 24,0 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonotiazolo-5-karboksylowego. Wydzielający się przy tym kwas solny zobojętnia się na bieżąco roztworem sody do wartości pH = 6,5-7. Po zakończonej reakcji powstały barwnik reaktywny o wzorze 63 wysala się, odsącza, przemywa i suszy w temperaturze 30-40°C. Barwi on materiały celulozowe na czyste niebieskie odcienie o bardzo dobrej odporności na obróbkę mokrą, na tarcie i na działanie światła.

Niebieskie barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się postępując jak wyżej, z tym, że zamiast podanej tam, rozpuszczalnej w wodzie pochodnej aminoantrachinonu, stosuje się równoważne ilości podanych w przytoczonej tablicy pochodnych kwasu aminoantrachinonosulfonowego, acylowanych chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonotiazolo-5-karboksylowego.

Tablica

Przykład nr	Rozpuszczalna w wodzie pochodna aminoantrachinonu
CCXXXIX	kw. 1-amino-4(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy

Przykład nr	Rozpuszczalna w wodzie pochodna aminoantrachinonu
35 CCXL	kw. 1-amino-4-(2'-chloro-3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy
30 CCXLI	kw. 1-amino-4-(2'-metylo-3'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2,5'-dwusulfonowy
35 CCXLII	kw. 1-amino-4-(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono 2,6,3'-trójsulfonowy
35 CCXLIII	kw. 1-amino-4-(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,6,4'-trójsulfonowy
35 CCXLVI	kw. 1-amino-4-(4'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5,3'-trójsulfonowy
40 CCXLV	kw. 1-amino-4-(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,5,4'-trójsulfonowy
40 CCXLVI	Mieszanina kwasów 1-amino-4-(3'-aminofenylo)-aminoantrachinono-2,4'-5- i 2,4'-8-trójsulfonowego
dalej pochodne, które następnie sulfonuje się 5% oleum w temperaturze 20-30°C.	
45 CCXLVII	kw. 1-amino-4-[4'-(4"-aminobenzyl)-fenylo]-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCXLVIII	kw. 1-amino-4-(4'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCXLIX	kw. 1-amino-4-(3'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
50 CCL	kw. 1-amino-4-(2'-metyloaminofenylo)-aminoantrachinono-2-sulfonowy
CCLI	kw. 1-amino-4-(7'-aminonaftylo)-[2'']-aminoantrachinono-2-sulfonowy
55 CCLII	Produkt kondensacji 1 mola chlorku cyjanurowego z 1 molem kwasu 1,4-dwuminoantrachinono-2-sulfonowego, 1 molem kwasu anilino-2,5-dwusulfonowego i 1 molem etylenodwuaminy (z drugiej strony) daje po acylowaniu chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonotiazolo-5-karboksylowego fioletowy barwnik reaktywny
60	

Przykład CCLIII. Z 107 g mieszaniny 55 równych ilości molowych mono-(m-amino-p-sulfo-

fenylo)-amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3',3''- trójsulfonowego i dwu (m-amino-p-sulfofenylo)-amidu kwasu Cu-ftalocyjanino-3,3',3''-trójsulfonowego tworzy się roztwór o objętości 1,3 litra i o wartości pH = 6, po czym w temperaturze 10°C dodaje się 37,1 g chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego. W trakcie mieszania podnosi się temperaturę o 5°C na godzinę i na koniec na kilka godzin pozostawia w temperaturze 20–25°C. Równocześnie utrzymuje się wartość pH w granicach 6,1–6,9 przez wkraplanie 3 n NaOH, aż przeciętnie każda cząsteczka barwnika zostanie zaopatrzona w co najmniej jedną resztę 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylaminową, co z jednej strony można łatwo stwierdzić po użyciu ługu sodowego, a z drugiej strony przez oznaczenie grup aminowych. Chlorek kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego można także dodawać w stanie rozpuszczonym w acetonie. Do przeróbki można roztwór barwnika trochę podgrzać przy danej wartości pH nie zmniejszając przez to wyrażnie zdolności reagowania barwnika z celulozą. Oddzielenie nieprereagowanego chlorku kwasu tiazolokarboksylowego i powstałych z niego produktów zmydlenia przeprowadza się przez odsączenie lub w oddzielaczu. Produkt reakcji wytrąca się przez dodanie 150 g soli kuchennej na litr roztworu barwnika odsącza się go i suszy w próżni lub pod normalnym ciśnieniem w temperaturze około 30°C. Otrzymuje się 195–200 g surowego barwnika, zawierającego jeszcze około 30% soli kuchennej. Dalszą część soli kuchennej usuwa się przez wymieszanie surowego barwnika z 250 ml wody i ponowne odsączenie.

Barwnik ten barwi materiały celulozowe według metody napawania i utrwalaania ciepłego w temperaturze 140°C i metodą napawania i parowania, w odcieniach turkusowych, trwałych na obróbkę mokrą, na tarcie i na działanie światła.

Mieszanie barwników stosowaną jako materiał wyjściowy można otrzymać według znanych metod, na przykład jeżeli do wodnej zawiesiny trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, wolnego od grup sulfonowych, dodaje się w temperaturze 0–20°C, przy wartości pH około 6,5, 3 mole kwasu 2,4-dwuaminobenzenosulfonowego i jednocześnie katalizuje się zmydlenie 3 molami pirydyny, przy czym powstaje wspomniana mieszanina sulfonamidów ftalocyjaniny.

Podobny produkt otrzymuje się, jeżeli jako materiał wyjściowy zastosować mieszaninę, zawierającą wspomniane składniki w stosunku molowym 4:1. Mieszanie tę otrzymuje się takim samym sposobem, z tego samego trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi i 2 moli kwasu 2,4-dwuaminobenzenosulfonowego.

Zamiast wymienionych materiałów wyjściowych można stosować także takie, które jako atom centralny zawierają nikiel zamiast miedzi, lub wytworzone są z (4,4',4'')-trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, albo z (3,4',4'')-czterosulfochlorku ftalocyjaniny lub z (4,4',4'')-czterosulfochlorku albo przy zastosowaniu innych kwasów aryleno-dwuaminosulfonowych, jak kwas tolileno-2,4-dwuamino-5-sulfonowy, kwas 4,4'-dwuaminodwu-

benzylo-2,2'-dwusulfonowy, kwas 1,5-naftyleno-dwuamino-3,7-dwusulfonowy. Produkty takie i ich otrzymywanie opisano wielokrotnie w literaturze patentowej. Reakcję ich z chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego można przeprowadzać zawsze w jednakowy sposób.

Dotyczy to także reakcji chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego z półproduktami ftalocyjanin miedzi i niklu, prowadzącej do zielonych barwników reaktywnych, jak na przykład przez polichlorosulfonowanie kwasem chlorosulfonowym 3,3',3'',3'''-cztero-(p-tolilomerkapto)-Cu-ftalocyjaniny, przez kondensację 1–2 grup chlorosulfonowych na jedną cząsteczkę z kwasem 1,3-fenylenodwuamino-4-sulfonowym lub z kwasem 1,4-fenylenodwuamino-3-sulfonowym i zmydlenie pozostałych grup chlorosulfonowych. Również jednorodne lub mieszane produkty arylowania i alkilowania trój- i czteromerkaptoftalocyjanin miedzi lub niklu, zawierające grupy aminowe i sulfonowe, można przeprowadzić w analogiczny sposób przez acylowanie ich grupy aminowej chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, w cenne zielone barwniki reaktywne.

Przykład CCLIV. Postępuje się jak w przykładzie XVIII, z tym, że otrzymany półprodukt barwnika sprzęga się nie ze związkiem dwuazowym otrzymanym z 17,5 części kwasu 2-aminobenzenosulfonowego, lecz ze związkiem dwuazowym otrzymanym z 20,8 części kwasu 3-chloroanilino-6-sulfonowego w obecności 12 części sody przy końcowej wartości pH = 7 i otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 64, którym barwi się lub drukuje materiały celulozowe z obfitej kąpieli farbiarskiej w temperaturze 40°C lub według jednej ze zwykłych, dla barwników reaktywnych metod napawania lub drukowania, w obecności sody jako środka wiążącego kwas, w czystych odcieniach odpornych na obróbkę mokrą.

W analogiczny sposób otrzymuje się wartościowe barwniki reaktywne, z podanych w przytoczonej poniżej tablicy składników biernych, przez acylowanie ich grupy aminowej chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i sprzęganie powstałych półproduktów barwników z podanymi składnikami czynnymi. Barwnikami tymi można barwić lub drukować materiały celulozowe, korzystnie w obecności sody, na podane w tablicy odcienie.

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	wartość pH środowiska sprzęgania	Odcień
CCLV	kwas 1-amino-4-metoksybenzeno-6-sulfonowy	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	7–8	fioletowy

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Wartość pH środowiska sprężania	Odcień
CCLVI	"	kw. 1-amino-8-hydroksynaftale- no-4,6-dwu-sulfonowy	7—8	czerwo- nawo fioletowy
CCLVII	"	kw. 2-amino-5-hydroksynaftale- no-1,7-dwu-sulfonowy	7	szkar- łatny
CCLVIII	kw. 1-amino-5-chlorobenzeno- -2-sulfono- wy	"	7	pomarań- czowy
CCLIX	kw. 1-amino- benzeno- -3-sulfono- wy	"	"	"
CCLX	kw. 1-amino- benzeno- -4-sulfono- wy	"	7	"
CCLXI	kw. 1-amino- benzeno- -4-sulfono- wy	kw. 2-amino-8-hydroksynaftale- no-3,6-dwu-sulfonowy	7—8	szkar- łatny
CCLXII	(β-sulfoetylo)-amid kwasu 4-aminoben- zoesowego	kw. 1-amino-8-hydroksynaftale- no-3,6-dwu-sulfonowy	7—8	czerwony
CCLXIII	kw. 1-amino-4-acetyloami- nobenzeno- -6-sulfono- wy	"	7—8	fioletowy
CCLXIV	kw. 1-amino-3-sulfo- acetyloami- nobenzeno- -6-sulfono- wy	kw. 2-amino-5-hydroksynaftale- no-1,7-dwu-sulfonowy	7	pomarań- czowy
CCLXV	1-amino-4-sulfoacetylo- aminoben- zen	"	7	szkar- łatny
CCLXVI	kw. 1-amino- benzeno- -2,4-dwusul- fonowy	1-(2'-metylo-3'-amino- -5'-sulfofenylo)-3-me- tylopirazon-5	6	żółty
CCLXVII	kw. 2-amino- naftale- no-4,8-dwu- sulfonowy	"	6	żółty

Przykład CCLXVIII. Postępuje się według przykładu XXX, z tym, że półprodukt barwnika, otrzymany z kwasu 1,3-dwuaminobenzeno-6-sulfonowego i chlorku kwasu 4-metylo-2-metylo-5-sulfonylotiazolo-5-karboksylowego, po dwuazowaniu w temperaturze 10°C i przy wartości pH=7,5—6,5 spręża się z roztworem 40,5 części soli dwusodowej kwasu 2-sulfoacetyloamino-5-hydroksynaftale-7-sulfonowego i otrzymuje się barwnik reaktywny o wzorze 65, który na materiałach celulozowych, przy stosowaniu zwykłych metod barwienia w obecności sody jako środka wiążącego kwas daje trwałe pomarańczowe tony.

Przykład CCLXIX. Postępuje się jak w przykładzie CCV, z tym, że zamiast zastosowanego tam barwnika aminoazowego, stosuje się 53,15 części soli dwuazowej barwnika aminoazowego otrzymanego przez sprężanie zdwuazowanego kwasu 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowego z 1-(2'-chloro-5'-sulfofenylo)-3-metylopirazonem-5 i następną redukcję grupy nitrowej siarczkiem sodowym; tę sól dwusodową barwnika aminowego acyluje się chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego i otrzymuje również wartościowy barwnik reaktywny, barwiący materiały celulozowe, według zwykłych metod barwienia i drukowania, na trwałe żółte kolory.

Podobne barwniki reaktywne otrzymuje się jeżeli zamiast wymienionego wyżej barwnika aminoazowego zastosować jeden z barwników wytworzonych ze składników podanych w przytoczonej poniżej tablicy i acylować go chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego.

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	składnik bierny	odcień
CCLXX	kw. 1-amino-4-nitrobenzeno-2-sulfonowy (redukuje się)	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	żółty
CCLXXI	"	1-(2',5'-dwusulfofenylo)-3-metylopirazon-5	"
CCLXXII	"	1-(2'-metylo-4'-sulfo-6'-chloro- fenylo)-3-metylopirazon-5	"
CCLXXIII	"	1-(2',5'-dwu-chloro-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	"
CCLXXIV	kw. 1-amino-3-acetyloamino- benzeno-6-sulfonowy (zmydla się)	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	żółty
CCLXXV	"	1-(4'-sulfofenylo)-3-metylopirazon-5	"

Przykład nr	składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
CCLXXVI	"	1-(2'-metylo-4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazolon-5	"
CCLXXVII	"	1-(2'-chloro-4'-sulfofenylo)-3-karboksypirazolon-5	"

Przykład CCLXXVIII. W 700 częściach wody rozpuszcza się z odczynem objętym 58 częściami barwnika o wzorze 66 (otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzenu-5-sulfonowego z kwasem 2-metyloamino -8-hydroksynaftaleno-6-sulfonowym

i miedziowanie otrzymanego barwnika. Dodaje się 24,0 części drobno sproszkowanego chlorku kwasu 4-metylo -2-metylosulfonylotiazolo -5-karboksylowego i miesza w temperaturze 20°C, zobojętniając na bieżąco wydzielający się kwas solny roztworem sody do wartości pH w granicach 5—6, aż do stwierdzenia braku wolnej grupy aminowej. Wytworzony barwnik reaktywny o wzorze 67 wysala się, odsącza przemywa i suszy w temperaturze 30—40°C. Barwnik ten barwi materiały celulozowe według jednej z wymienionych powyżej metod, na bardzo trwałe kolory fioletowe.

Barwniki o podobnych własnościach otrzymuje się analogicznym sposobem postępowania z otrzymanych przez proste odmetylowujące lub utleniające miedziowanie miedziokompleksów barwników mono- i disazowych, wytworzonych ze składników czynnych i biernych, podanych w przytoczonej poniżej tablicy:

Tablica

Przykład nr	Składnik czynny	składnik bierny	wartość pH środowiska sprzęgania	Odcień
CCLXXIX	kwas 1-hydroksy-2-amino-4-chlorobenzenu-5-sulfonowy	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	10	czerwono-fioletowy
CCLXXX	"	kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	10	niebieskawo-fioletowy
CCLXXXI	kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziowany)	kwas 2-hydroksy-6-acetyloaminonaftaleno-4-sulfonowy (zmydla się)	8—9	czerwono-niebieski
CCLXXXII	kwas 1-amino-2-hydroksy-6-nitronaftaleno-4-sulfonowy (redukuje się)	kwas 1-hydroksy-8-etoksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	10	niebieski
CCLXXXIII	kwas 1-hydroksy-2-amino-benzenu-4,6-dwusulfonowy	kwas 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-5,7-dwu-sulfonowy	10	czerwony
CCLXXXIV	kwas 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowy (utleniająco miedziowany)	"	8—9	niebieski
CCLXXXV	kwas 2-aminonaftaleno-4,6,8-trójsulfonowy (utleniająco miedziowany)	kwas 2-hydroksy-3-aminonaftaleno-7-sulfonowy	8—9	niebieski
CCLXXXVI	kwas 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzenu-2',4'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	10	granatowy
CCLXXXVII	kwas 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzenu-2',4'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	10	granatowy
CCLXXXVIII	"	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwu-sulfonowy	10	"
CCLXXXIX	kwas 3-metoksy-4-amino-6-metyloazobenzenu-2',5'-dwusulfonowy (odmetylowująco miedziowany)	kwas 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy		

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	wartość pH środowiska sprzęgania	Odcień
CCXC	„	kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwu-sulfonowy	10	„
CCXCI	„	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwu-sulfonowy	10	„

Przykład CCXCII. Postępuje się jak w przykładzie CCXXXVIII z tym, że zamiast 54,7 części soli dwusodowej kwasu 1-amino-4-[(2'-metylo-3'-aminofenilo)-amino]-antrachinono-2,5-dwusulfonowego stosuje się 63,5 części soli trójsodowej kwasu 1-amino-4-[(3'-aminofenolo)-amino]-antrachinono-2,4',6'-(lub 2,2',6')-trójsulfonowego i otrzymuje barwnik reaktywny barwiący włókna celulozowe według jednej ze zwykłych metod barwienia, na czysty czerwono-niebieski kolor, bardzo dobrze odporny na obróbkę moką.

Przy stosowaniu równoważnych ilości kwasu 1-amino-4-(3'-aminofeniloamino) - antrachinono - 2, 5,8-trójsulfonowego otrzymuje się również wartościowy barwnik reaktywny barwiący bawełnę na trwałe kolory szarawo-niebieskie.

Przykład CCXCIII. Do 30,4 części kwasu 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego rozpuszczonych w 300 częściach wody z odczynem obojętnym, dodaje się 18,6 części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonotiazolo-5-karboksylowego. W ciągu 1 godziny dodaje się 30 części 15% roztworu sody, tak aby wartość pH była w granicach 4—6. Produkt acylowania wytrąca się częściowo.

Świeżo przyrządzony roztwór soli dwuazoniowej uzyskany z 13,6 części kwasu p-aminobenzylosulfonowego wkrapla się w temperaturze 0—5°C do zawiesiny produktu acylowania, potraktowanej 12,5 częściami sody. Po dalszym 5-cio godzinnym mieszaniu w temperaturze kąpieli z lodu, produkt wysala się solą kuchenną, odsącza, przemycia dodatkowo rozcieńczonym roztworem soli kuchennej i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Otrzymany barwnik odpowiada wzorowi 68.

Jeżeli postępuje się jak wyżej opisano, lecz zamiast 30,4 części kwasu 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego stosuje się 30,4 części kwasu 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfonowego i acyluje je chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonotiazolo-5-karboksylowego, a składnik sprzęgania zawierający grupy reaktywne sprzęga ze zdwuazowanym kwasem p-aminobenzylosulfonowym, to otrzymuje się łatwo rozpuszczalny barwnik reaktywny, barwiący tkaninę zawierającą włókna celulozowe na żywy czerwono-pomarańczowy kolor.

Tkaninę bawełnianą lub z włókna ciętego impregnuje się w napawarce roztworem o temperaturze 20—25°C, zawierającym w litrze kąpieli farbiarskiej 30 g barwnika opisanego powyżej o wzorze 68, 100 g mocznika i 20 g sody, wyciska tkaninę do zawartości wilgoci około 80% i ponownie nawi-

ja wilgotną tkaninę. Po 24 godzinnym leżakowaniu w temperaturze pokojowej tkaninę płucze się, w zwykły sposób w temperaturze wrzenia mydli i suszy. Otrzymuje się żywe, szkarłatne wybarwienie o dobrej odporności na obróbkę moką i na działanie światła.

Tkaninę bawełnianą lub z włókna ciętego impregnuje się w napawarce w temperaturze 20—25°C roztworem zawierającym w litrze kąpieli farbiarskiej 30 g wyżej opisanego barwnika o wzorze 68, 100 g mocznika i 20 g sody, wyżyma do zawartości wilgoci około 100% i paruje ją w ciągu 10—120 sekund w temperaturze 103°C. Po wypłukaniu, mydleniu przy wrzeniu i wysuszeniu, otrzymuje się tak samo żywe, szkarłatne wybarwienie o dobrej odporności na obróbkę moką i na działanie światła.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem o temperaturze 20—25°C, zawierającym w litrze kąpieli farbiarskiej 20 g barwnika wyżej opisanego, 100 g m-nitrobenzenosulfonianu sodowego i 0,5 g niejonotwórczego środka zwilżającego (na przykład polioksyetylenowego alkoholu olejowego) oraz 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węglanu sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się przez przepuszczenie między dwoma walcami, do zawartości wilgoci około 100%. Po wstępnym wysuszeniu w temperaturze 50—60°C, ogrzewa się tkaninę w ciągu 10 minut do temperatury 140°C, po czym ją dokładnie płucze gorącą wodą i traktuje przy wrzeniu roztworem, zawierającym w litrze 5 g mydła marsylskiego i 2 g sody. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się intensywne, szkarłatne wybarwienie o dobrej odporności na obróbkę moką i na działanie światła.

Tkaninę celulozową drukuje się pastą drukarską, zawierającą w 1 kilogramie 30 g barwnika opisanego powyżej, 100 g mocznika, 300 g wody, 500 g zagęszczacza alginianowego (60 g alginianu sodowego na 1 kg zagęszczacza), 10 g sody i 10 g soli sodowej kwasu 3-nitrobenzenosulfonowego i uzupełnioną wodą do 1 kg. Następnie tkaninę suszy się wstępnie, po czym w odpowiednim parowniku paruje w ciągu 30 sekund w temperaturze 103—115°C. Po wypłukaniu i mydleniu przy wrzeniu otrzymuje się intensywne szkarłatne wybarwienie o dobrej trwałości.

100 części wełny wprowadza się do kąpieli o temperaturze 40°C, zawierającej w 5000 częściach wody 1,5 części barwnika opisanego powyżej, 6 części 30% kwasu octowego i 0,5 części pochodnej stearioaminy, zawierającej polioksyetylenowane grupy hydroksylowe. Kąpiel farbiarską doprowadza

się w ciągu 30 minut do wrzenia po czym barwi wełnę w temperaturze wrzenia w ciągu 1 godziny. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się żywe, szkarłatne wybarwienie, o dobrej odporności na obróbkę moką, na spłśnianie i na działanie światła.

Przykład CCXCIV. 28,9 części kwasu 2-amino-1-metylobenzenu-3,5-dwusulfonowego (sól jednoazowa) dwuazuje się i związek dwuazowy sprzęga z 13,7 g 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu w środowisku słabokwaśnym. Otrzymany barwnik monoazowy oddziela się lub bez oddzielenia natychmiast dwuazuje w roztworze i sprzęga z 25,3 częściami kwasu 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego w środowisku zasadowym. Wytworzony barwnik disazowy wysala się przez dodanie chlorku sodowego, odsąca i oddzielony produkt metalizuje w ciągu 5 godzin w temperaturze 95–100°C mieszaniną około 50 części krystalicznego siarczanu miedzi, 40 części dwuetanoloaminy i 50 części amoniaku (o gęstości 0,88). Z roztworu miedziującego wydziela się barwnik przez dodanie soli i ostrożne zakwaszenie.

Miedziowany barwnik aminodisazowy acyluje się następnie w wodnym roztworze o wartości pH = 4–6, w temperaturze 20°C za pomocą chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, przy czym wartość pH utrzymuje się w wyżej podanym zakresie przez dodawanie sody. Po zakończeniu acylowania barwnik wydzielą się chlorkiem sodowym i suszy w temperaturze 35°C. Barwnik, pod postacią wolnego kwasu sulfonowego odpowiada wzorowi 69 i barwi tkaninę celulozową według metod znanych dla barwników reaktywnych, na kolor granatowy odporny na obróbkę moką i na działanie światła.

W podobny sposób można wytworzyć dalsze barwniki według wynalazku, jeżeli wyżej wymieniony barwnik monoazowy wytworzony z kwasu 2-amino-1-metylobenzenu-3,5-dwusulfonowego i 1-amino-2-metoksy-5-metylobenzenu, związać z podanymi poniżej kwasami aminohydroksynaftalenosulfonowymi i chlorkiem kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego, według metody podanej powyżej.

Składniki bierne:

kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-1,7-dwusulfowy,

kwas 2-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy.

Otrzymane barwniki mają kolor niebieski.

Przykład CCXCV. Dwuazuje się 0,1 mola kwasu 4-ureido-2-amino-1-hydroksybenzeno-5-sulfonowego i sprzęga w środowisku zasadowym od sody z 0,1 mola kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4-sulfonowego. Roztwór sprzęgania nastawia się na zawartość 2 mole NaOH w litrze przez dodanie roztworu wodorotlenku sodowego, po czym ogrzewa do wrzenia w ciągu 3 godzin pod chłodnicą zwrotną dla zmydlenia grupy ureidowej. Po ochłodzeniu roztwór zobojętnia się kwasem solnym. Przez dodanie 25 części siarczanu miedzi i 100 części 2 n ługu sodowego metalizuje się barwnik w temperaturze 40°C i przy wartości pH wynoszącej 4–6, po czym po 30 minutach przy wartości

pH = 4–6 i temperaturze 20°C acyluje się 0,1 mola chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego. Wytworzony barwnik o wzorze 70 wysala się. Na bawełnie daje on niebieskie wybarwienie.

Przykład CCXCVI. Obojętną pastę 3,3',3"-trójsulfochlorku ftalocyjaniny miedzi, sporządzoną z 600 g technicznej 96% ftalocyjaniny miedzi, rozrabia się małą ilością wody, nastawia na objętość 4 litrów i poddaje reakcji z 216 g N-metylo-N-(4'-amino-2'-sulfofenylo)-aminy przy wartości pH = 3,5–6,0 początkowo w temperaturze 0–3°C, a na koniec w temperaturze 20–35°C przy dodawaniu 300 ml (= 295 g) pirydyny. Następnie z powstałego roztworu monosulfono-(3-sulfo-4'-metyloaminometyloanilidu) kwasu Cu — ftalocyjaninodwusulfonowego oddestylowuje się pirydynę z parą wodną przy wartości pH = 9,0. Do roztworu ochłodzonego do temperatury 10°C wprowadza się porcjami 305 g drobnosproszkowanego chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego w ciągu 1–2 godzin, utrzymując wartość pH w granicach 7,5–8,5 przez dodawanie rozcieńczonego ługu sodowego. Równocześnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się w razie potrzeby wodą, aby barwnik pozostał stale rozpuszczony.

Otrzymuje się 10 litrów roztworu barwnika, który oddziela się od nadmiaru środka acylującego, nastawia na wartość pH = 7 przez dodanie kwasu octowego i wytrąca barwnik przez wymieszanie z 2,5 litrami stężonego roztworu soli kuchennej.

Po odsączeniu i wysuszeniu w temperaturze 30°C otrzymuje się czysty barwnik turkusowo-niebieski, który utrwała się z bardzo dobrą wydajnością na bawełnie z roztworu alkalicznego od sody w temperaturze 40–60°C, i jest odporny na pranie.

Jeżeli stosuje się jako materiał wyjściowy 3,3',3"-trójsulfochlorkę ftalocyjaniny niklu, wówczas otrzymuje się błękit turkusowy, tylko trochę zielonawy, o równie wartościowych właściwościach.

Przykład CCXCVII. 12,5 części 3-amino-4-sulfofenylo-N-metyloaminy rozpuszcza się w 150 częściach objętościowych stężonego kwasu solnego. Do roztworu tego dodaje się po kropli 4 części azotynu sodowego w 20 częściach objętościowych wody. Powstały przezroczysty roztwór soli dwuazoniowej wkrapla się w temperaturze 30–35°C do wodnego roztworu równocząsteczkowych ilości kwasu 1-N-benzoiloamino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowego i 16 części kwaśnego węglanu sodowego w 200 częściach objętościowych wody. Barwnik wytrąca się częściowo i przez dodanie 2000 części objętościowych wody rozpuszcza się go ponownie. Następnie w temperaturze 20°C dodaje się 17,6 g części chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego. Wartość pH utrzymuje się w granicach 6–7 przez wkraplanie roztworu sody. Po zakończeniu acylowania, które rozpoznaje się po zużyciu sody, wydziela się barwnik 10% roztworem soli kuchennej, odsąca, wyciska i suszy w suszarce próżniowej w temperaturze 30°C. Otrzymany niebieskawo-czerwony barwnik odpowiada w postaci wolnego kwasu wzorowi 71.

Przykład CCXCVIII. 38,9 części barwnika

otrzymanego przez sprzęganie w roztworze alka-
licznym od sody, kwasu 6-nitro-2-dwuazo-1-hydro-
ksybenzeno-4-sulfonowego z 2-hydroksynaftalenem,
rozrabia się w 200 częściach wody przy wartości
pH = 8 w temperaturze 70–80°C. Do zawiesiny tej
wprowadza się 67,9 części związku chromokomple-
sowego barwnika azowego, zawierającego 1 atom
chromu w cząsteczce barwnika wytworzonego z
kwasu 4-chloro-2-dwuazo-1-hydroksybenzeno-6-sul-
fonowego i kwasu 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-
dwusulfonowego utrzymując wartość pH roztworu
w granicach 7–9 przez wkraplanie roztworu sody.
Po 20 minutach w temperaturze 70–80°C wytwa-
rza się ciemnoniebieski roztwór. Chromatogram
papierowy wykazuje, że powstał jednorodny kom-
pleks mieszany. Ten kompleks mieszany acyluje
się w ciągu 30 minut w temperaturze 5°C i przy
wartości pH = 4–6 24,0 częściami chlorku kwasu

4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowe-
go, po czym wartość pH utrzymuje się w podanym
zakresie przez wkraplanie roztworu sody. Zacylo-
wany barwnik wysala się 20% roztworem chlorku
potasowego, odsącza i suszy w temperaturze 30°C.
Otrzymuje się ciemny proszek rozpuszczalny w
wodzie z zabarwieniem niebiesko-szarym.

Barwnik ten w postaci soli pięciosodowej ma
wzór 72. Barwi on bawełnę, według metod poda-
nych w przykładach I–III na kolor szary do czar-
nego.

Z podanych w przytoczonej tablicy składników
wyjściowych otrzymuje się również wartościowe
barwniki, przy zastosowaniu metody podanej w
tym przykładzie. Do wytwarzania tych barwników
stosuje się zawsze barwnik azowy zawierający gru-
pę reaktywną w kompleksie mieszanym 2:1, jako
kompleks chromowy 1:1.

Tablica

Przykład nr	Kompleks chromowy 1:1	Barwnik niemetalizowany	Odcień na bawełnie
CCXCIX	Kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCC	"	"	"
CCCI	"	"	"
CCCII	Kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarny
CCCIII	"	"	"
CCCIV	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy	granatowy
CCCV	"	kwas 6-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCVI	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 1-acetyloamino-7-hydroksynaftalen	"
CCCVII	"	kwas 6-nitroamino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	"
CCCVIII	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-4,6-dwusulfonowy	kwas 4-nitro-2-amino-1-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	"
CCCIX	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	niebiesko-czarny
CCCX	"	"	"
CCCXI	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	"
CCCXII	"	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 2-hydroksynaftalen	granatowy
CCCXIII	kwas 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-acetyloamino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieski
CCCXIV	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-2,4,2,4-dwusulfonowy	granatowy
CCCXV	"	kwas 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	niebiesko-czarny

Przykład nr	Kompleks chromowy 1:1	Barwnik niemetalizowany	Odcień na bawełnie
CCCXVI	kw. 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kw. 2-aminobenzeno-1-karboksy-5-sulfonowy → 1-fenylo-3-metylo-5-pirazolon	szaro-zielony
CCCXVII	kw. 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	kw. 6-nitro-1-amino-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowy → 2-hydroksynaftalen	czarny
CCCXVIII	kw. 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → 1-(4'-sulfenyl)-3-metylo-5-pirazolon	fioletowy
CCCXIX	kw. 4-metylo-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czerwona-wo-niebieski
CCCXX	kw. 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	5-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-6-sulfonowy	czarny
CCCXXI	kw. 4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowy → kwas 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 2-hydroksynaftaleno-8-sulfonowy	czarny
CCCXXII	"	4-nitro-2-amino-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"
CCCXXIII	"	6-nitro-4-chloro-1-hydroksybenzen → kwas 1-hydroksynaftaleno-5-sulfonowy	"

62 części soli trójsodowej barwnika wytworzonego przez sprzęganie w środowisku alkalicznym od sody, zdwuazowanego kwasu 4-chloro-2-amino-1-hydroksybenzeno-6-sulfonowego z kwasem 1-amino-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowym, rozpuszcza się w 300 częściach wody i w temperaturze 70–80°C i przy wartości pH = 8–9 zadaje 54,9 częściami 1:1 chromokompleksu barwnika otrzymanego z kwasu 6-nitro-1-dwuazo-2-hydroksynaftaleno-4-sulfonowego i 2-hydroksynaftalenu. Po 10 minutach powstaje ciemnoniebieski roztwór.

Utworzony kompleks mieszany acyluje się w ciągu około 15 minut w temperaturze 0–5°C i przy wartości pH = 4–6, 24,0 częściami chlorku kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksyłowego. Utrzymuje się przy tym stałą wartość pH przez wkraplanie roztworu sody. Zacylowany barwnik wytrąca się w 20% roztworem chlorku sodowego, odsącza i suszy w temperaturze 30°C. Ma on w postaci soli pięciosodowej wzór 73. Na bawełnie otrzymuje się według metody podanej w przykładzie III, niebiesko-czarny druk o doskonałej odporności na działanie światła i na pranie.

Przykład CCCXXIV. 6 g kwasu 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowego w postaci soli sodowej rozpuszcza się w 180 ml wody w temperaturze 40°C, roztwór nastawia na wartość pH=8 i w temperaturze 5–10°C dodaje do niego małymi porcjami 2,4 g chlorku kwasu 4-metylo-2-metylo-sulfonylotiazolo-5-karboksyłowego. Jednocześnie wkrapla się rozcieńczony ług sodowy aby w czasie reakcji utrzymywać wartość pH = 6–7. Roztwór miesza się w temperatu-

rze 20°C tak długo, aż zniknie cały materiał wyjściowy, odsącza się następnie nadmiar chlorku kwasu tiazolokarboksyłowego, a przesącz wysala się w temperaturze 10°C taką ilością stałego chlorku sodowego, aby zawartość w roztworze wynosiła około 10%. Produkt odsącza się, przemywa małą ilością roztworu soli kuchennej i otrzymany barwnik o wzorze 74 suszy w próżni, w temperaturze poniżej 40°C. Otrzymuje się około 8,5 g barwnika w postaci niebiesko-zielonych igieł.

Barwnik ten barwi bawełnę, według zwykłych metod stosowanych dla barwników reaktywnych, na intensywne niebiesko-zielone kolory o dobrej odporności na obróbkę moką i na działanie światła.

Stosowany jako materiał wyjściowy kwas 1-amino-4-(4'-aminofenyloamino)-antrachinono-2,5,8-trójsulfonowy otrzymuje się w sposób następujący: 31,2 g p-fenylenodwuaminy wprowadza się w atmosferze azotu do roztworu 62 g soli sodowej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5,8-trójsulfonowego i 12 g sody, po czym dodając pastę CuCl miesza w temperaturze 40°C tak długo, aż do stwierdzenia, że nie ma już więcej kwasu 1-amino-4-bromoantrachinono-2,5,8-trójsulfonowego. Następnie roztwór zadaje się rozcieńczonym kwasem solnym, wytrącony przy tym barwnik odsącza się, przemywa rozcieńczonym kwasem solnym i w 300 ml wody zadaje taką ilością rozcieńczonego roztworu wodorotlenku sodowego, aż nastąpi całkowite rozpuszczenie. Barwnik wytrąca się na ciepło w postaci jego soli sodowej, po czym przemywa się go i suszy.

Przykład CCCXXV. 25,4 g kwasu 2-N-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowego rozpuszcza się w 150 ml wody z odczynem obojętnym. Dodaje się 26,6 g 2,5-dwumetylo-sulfonylotiodiazolu-1,3,4- (o temperaturze topnienia 171–173°C wytworzonego przez utlenienie 2,5-dwumetylotiodiazolu-1,3,4 kwasem nadmiedziowym lub nadmiedziowym) rozdrobnionego na pastę z środkiem zwilżającym i wodą i miesza w temperaturze 50°C. Odszczepiony kwas sulfinowy zostaje zobojętniony roztworem sodu, tak, że wartość pH wynosi 5–6. Po zakończonej reakcji wytrącony półprodukt odsącza się, miesza z 150 ml wody i zadaje 17,3 g zdwuazowanego kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego. Czerwony roztwór zobojętnia się do wartości pH = 6, a wytrącony pomarańczowy barwnik o wzorze 75 odsącza i w temperaturze 50°C w próżni suszy. Barwnik ten barwi bawełnę na kolor pomarańczowy, o doskonałej odporności na obróbkę moką.

Barwniki o podobnych właściwościach otrzymuje się stosując powyższą metodą postępowania, z następujących składników czynnych i składników biernych:

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
CCCXXVI	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
CCCXXVII	kwas 1-aminobenzeno-4-metoksybenzeno-2-sulfonowy	"	pomarańczowo-czerwony

Przykład CCCXXVIII. 31,9 g kwasu 1-aminobenzeno-8-hydroksynaftaleno-4,6-sulfonowego rozpuszcza się w 150 ml wody z odczynem obojętnym. Do roztworu tego dodaje się w temperaturze 20°C 29 g 3,5-dwumetylosulfonylotiodiazolu-1,2,4 (o temperaturze topnienia 140–141,5°C, wytworzonego przez utlenienie 3,5-dwumetylotiodiazolu-1,2,4 kwasem nadmiedziowym lub nadmiedziowym) rozdrobnionego na pastę z środkiem zwilżającym i wodą. Mieszając zobojętnia się wydzielający się kwas metylosulfinowy roztworem sodu do wartości pH = 5–6. Po zakończonej reakcji półprodukt odsącza się, tworzy z niego zawiesinę w 100 ml wody i zadaje 17,3 g zdwuazowanego kwasu 1-aminobenzeno-2-sulfonowego. Sprzęga się przy wartości pH = 6,5 i wysala 15% roztworem chlorku sodowego. Niebieskawo-czerwony barwnik o wzorze 76 odsącza się i suszy w próżni w temperaturze 50°C. Barwnik ten barwi bawełnę na kolor czerwony o dobrej trwałości.

Tym samym sposobem postępowania otrzymuje się z poniżej podanych składników czynnych i biernych barwniki o podobnych właściwościach.

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
CCCXXIX	kwas 1-aminobenzeno-2-sulfonowy	kwas 1-aminobenzeno-8-hydroksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy	niebieskawo-czerwony

Przykład nr	Składnik czynny	Składnik bierny	Odcień
5 CCCXXX	"	kwas 2-amino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	pomarańczowy
10 CCCXXXI	"	kwa 2-metyloamino-5-hydroksynaftaleno-7-sulfonowy	

Przykład CCCXXXII. 50,3 g barwnika otrzymanego przez sprzęganie kwasu 1-acetyloamino-3-aminobenzeno-4-sulfonowego z kwasem 2-hydroksynaftaleno-6,8-dwusulfonowym i zmydlenie rozpuszcza się w 160 ml wody z odczynem obojętnym. Następnie dodaje się 25,6 g 3,5-dwumetylo-sulfonylotiodiazolu-1,2,4 rozdrobnionego ze środkiem zwilżającym i wodą. Mieszaninę miesza się w temperaturze 55–60°C przy wartości pH = 5–6 tak długo, aż nie będzie potrzeba więcej roztworu sodu do zobojętnienia odszczepionego kwasu metylosulfinowego. Pomarańczowy barwnik o wzorze 77 odsącza się i suszy w próżni w temperaturze 40°C.

Przykład CCCXXXIII. 46 części barwnika monoazowego otrzymanego przez sprzęganie zdwuazowanego kwasu 2-aminonaftaleno-4,8-dwusulfonowego z 3-metyloaminotoluenem, rozpuszcza się w 300 częściach wody, o temperaturze 50°C przy wartości pH = 7–8, i w obecności nadmiaru octanu sodowego lub węgla wapniowego zadaje w temperaturze 35–40°C porcjami, w całości 31 częściami chlorku kwasu 3,5-dwu-(metylosulfonylo)-1,2-izotiazolo-4-karboksylowego i utrzymując tę temperaturę tak długo miesza, aż próbka przy zakwaszeniu nie wykaże już zmiany zabarwienia. Wytworzony barwnik o wzorze 78 wysala się, odsącza, przemywa i suszy.

Tkaninę bawełnianą impregnuje się roztworem o temperaturze 20–25°C, zawierającym na 1 litr kąpieli farblarskiej 20 g powyższego barwnika i 0,5 g niejonotwórczego środka zwilżającego, na przykład polioksyetylowanego alkoholu oleilowego, a także 150 g mocznika i 15 g kwaśnego węgla sodowego. Następnie tkaninę wyżyma się między dwoma wałcami gumowymi do zawartości wilgoci około 100%. Po wstępnym suszeniu w temperaturze 50–60°C, ogrzewa się w ciągu 10 minut do temperatury 140°C i otrzymane wybarwienie dokładnie płucze gorącą wodą oraz utrzymując we wrzeniu traktuje w ciągu 20 minut roztworem, zawierającym w 1 litrze 5 g mydła marsylskiego i 2 g sodu. Po wypłukaniu i wysuszeniu otrzymuje się intensywne czerwono-żółte wybarwienie o dobrej odporności na obróbkę moką, na tarcie i na działanie światła.

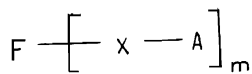
Przykład CCCXXXIV. Obojętny roztwór 54,7 g kwasu 1-amino-4-(3'-N-metyloamino-metylo-4'-metoksy) -aminoantrachinono-2-sulfonowego(dosulfonowanego) w 1000 częściach wody miesza się w ciągu godziny w temperaturze 20–30°C z 33 częściami chlorku kwasu 3,5-bis-metylosulfonyloizotiazolo-4-karboksylowego. Za po-

mocą roztworu węglanu sodu utrzymuje się podczas trwania reakcji wartość $\text{pH} = 5-6$. Następnie wysala się, odsącza się i suszy w próżni w temperaturze 50°C . Otrzymany barwnik o wzorze 79 barwi celulozę na czyste odcienie odporne na tarcie i działanie światła.

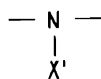
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania barwników reaktywnych o wzorze 1, w którym F oznacza resztę barwnika organicznego takiego jak azowy, antrachinowy, azaporfirynowy lub nitrowy, X oznacza mostek, zawierający podstawioną lub niepodstawioną grupę aminową lub amidową, a A oznacza pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny, zawierający jako heteroatomy siarkę i/lub azot i zawierający co najmniej jeden reaktywny podstawnik sulfonowy, związany z atomem węgla pierścienia heterocyklicznego oraz ewentualnie dalsze podstawniki, a m oznacza liczbę 0,5—8, **znamienny tym**, że barwniki lub półprodukty barwników, zawierające grupy aminowe, posiadające przy azocie aminy zdolny do reakcji atom wodoru, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym A—Y, w którym A ma wyżej podane znaczenie, a Y oznacza resztę anionowo odszczepialną, a w przypadku stosowania półproduktów barwników, otrzymane związki przeprowadza się w znany sposób w pożądane barwniki końcowe, przy czym otrzymane barwniki ewentualnie poddaje się zwykłym reakcjom przemiany, zwłaszcza metalizowaniu, acylowaniu, redukcji i/lub sulfonowaniu.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związek o wzorze A—Y stosuje się chlorek kwasu 2-metylosulfonylo-1-metyloimidazolo-5-karboksylowego, chlorek kwasu 2-metylosulfonylo-1-fenyloimidazolo-5-karboksylowego, 2-metylosulfonylo-4-fenylo-5-aminotiazol, 3,5-dwu-metylosulfonylo-1,2,4-tiodiazol, 2,5-dwumetylosulfonylo-1,3,4-tiodiazol, 2-metylosulfonylo-5-amino-1,3,4-tiodiazol, 1-metylo-2-metylosulfonylo-5-aminoimidazol, chlorek kwasu 1,4-dwumetylo-2-etylosulfonyloimidazolo-5-karboksylowego, 3-metylosulfonylo-5-chloro-1,2,4-tiodiazol, chlorek kwasu 3-hydroksy-5-metylosulfonyloizotia-

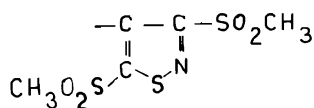
- zolo-4-karboksylowego, chlorek kwasu 2-metylo-5-metylosulfonyloizotiazolino-3-on-4-karboksylowego lub chlorek kwasu 4-metylo-2-metylosulfonylotiazolo-5-karboksylowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kondensacji ze związkiem A—Y, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się barwniki aminoazowe o wzorze 35a, w którym B i D oznaczają aromatyczne, karbocykliczne lub heterocykliczne reszty, przy czym B oznacza zwłaszcza resztę karbocyklicznego składnika czynnego szeregu benzenowego lub naftalenowego, a D oznacza zwłaszcza resztę enolowego lub fenolowego składnika biernego, B i D mogą posiadać nadto dowolne dalsze podstawniki, a między nimi także grupy azowe, R₁ oznacza wodór albo niższą grupę alkilową, a m oznacza liczbę całkowitą, zwłaszcza 1 lub 2.
 4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kondensacji ze związkiem A—Y, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się barwniki aminoantrachinonowe o wzorze 36a, w którym L oznacza wodór, chlorowec, niższą grupę alkilową, grupę alkoksy, korzystnie grupę sulfonową, p oznacza liczbę 1, 2 lub 3, a R₁ oznacza wodór, albo niższą grupę alkilową, po czym otrzymane w ten sposób barwniki ewentualnie sulfonuje się.
 5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że kondensacji ze związkiem A—Y, w którym A i Y mają wyżej podane znaczenie, poddaje się barwniki azaporfirynowe o wzorze 37a, w którym Pc oznacza resztę ftalocyjaniny miedzi lub niklu, L ma znaczenie podane w zastrz. 4, r oznacza liczbę 1 lub 2, q oznacza liczbę 0,1 lub 2, R₁ oznacza wodór albo niższą grupę alkilową, a m' oznacza liczbę 0,5—4, po czym otrzymane w ten sposób barwniki ewentualnie sulfonuje się.
 6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że półprodukt barwnika w postaci składnika czynnego lub składnika biernego, zawierającego zdolną do redukcji grupę aminową, kondensuje się ze związkiem o wzorze A—Y, w którym A i Y mają znaczenie podane w zastrz. 1, po czym otrzymane związki przekształca się przez dwuazowanie i/lub sprzęganie w barwniki azowe.



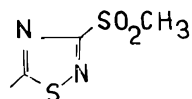
WZÓR 1



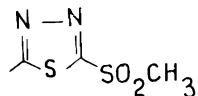
WZÓR 2



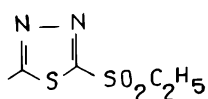
WZÓR 3



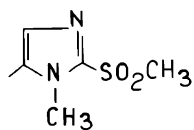
WZÓR 4



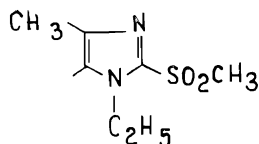
WZÓR 5



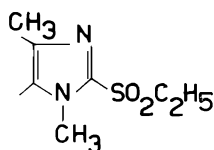
WZÓR 6



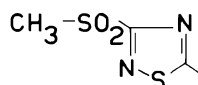
WZÓR 7



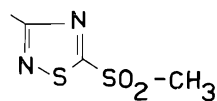
WZÓR 8



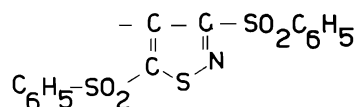
WZÓR 9



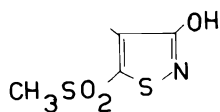
WZÓR 10



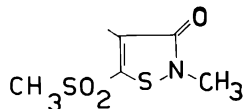
WZÓR 11



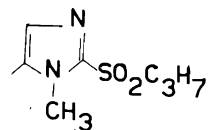
WZÓR 12



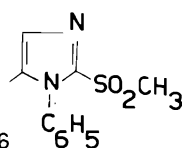
WZÓR 13



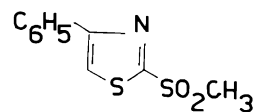
WZÓR 14



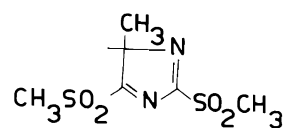
WZÓR 15



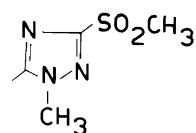
WZÓR 16



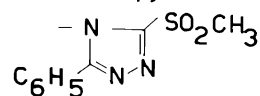
WZÓR 17



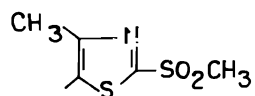
WZÓR 18



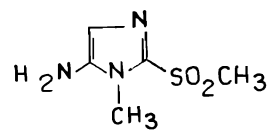
WZÓR 19



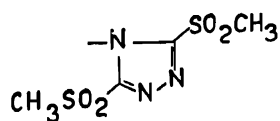
WZÓR 20



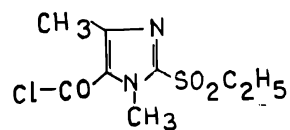
WZÓR 21



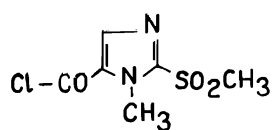
WZOR 29



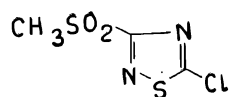
WZOR 22



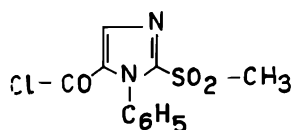
WZÓR 30



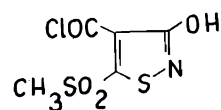
WZÓR 23



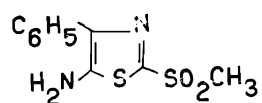
WZOR 31



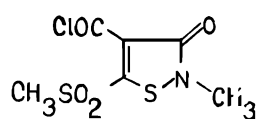
WZOR 24



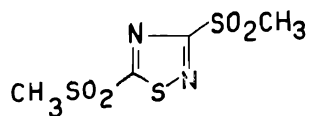
WZOR 32



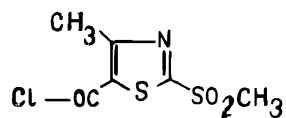
WZOR 25



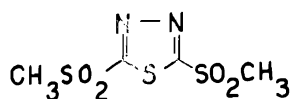
WZÓR 33



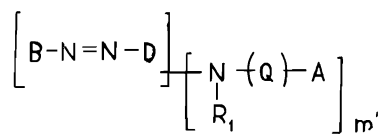
WZOR 26



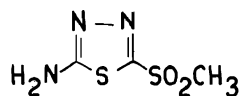
WZÓR 34



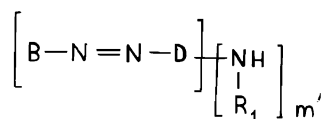
WZÓR 27.



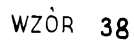
WZÓR 35

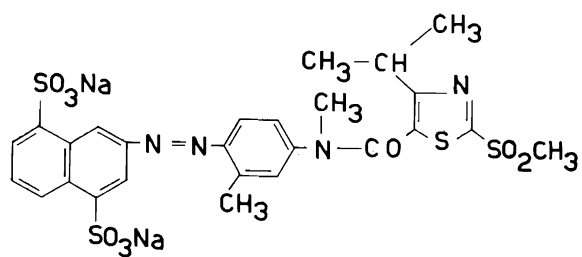


WZÓR 28

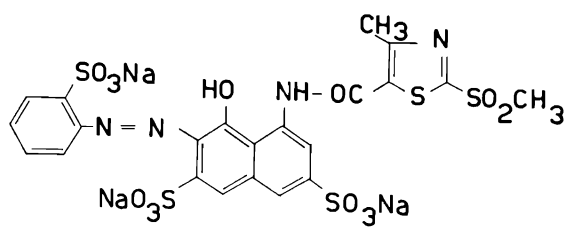


WZÓR 35 a

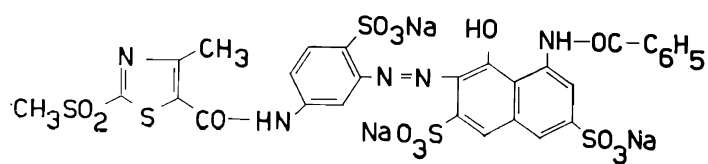




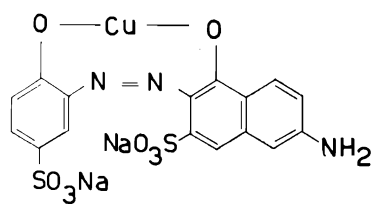
WZÓR 40



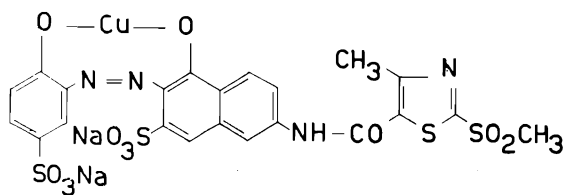
WZÓR 41



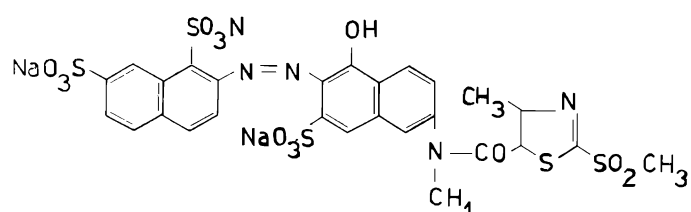
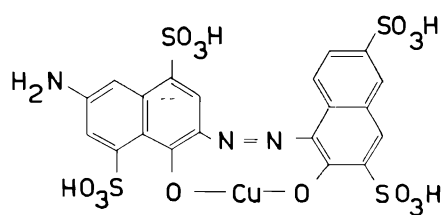
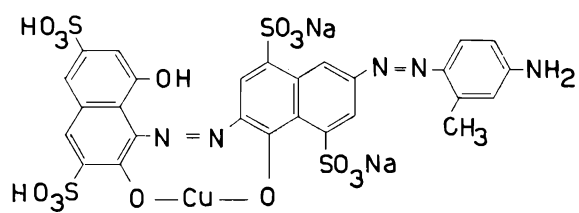
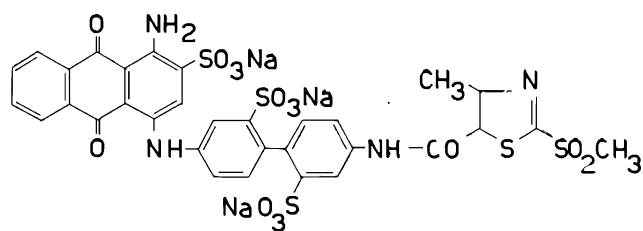
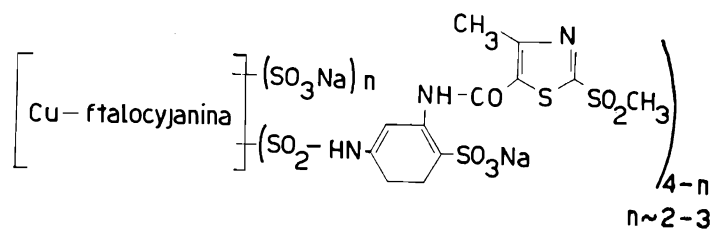
WZÓR 42

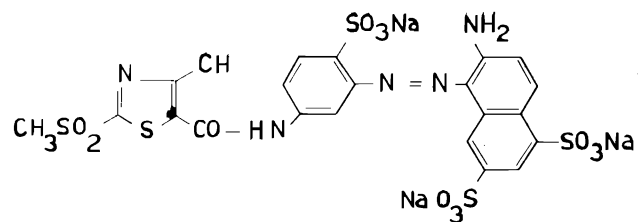


WZÓR 43

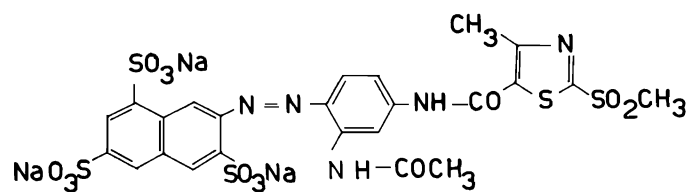


WZÓR 44

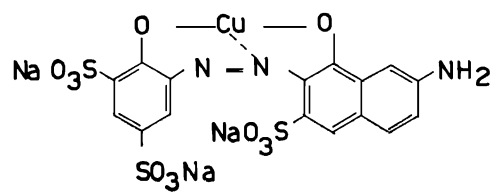




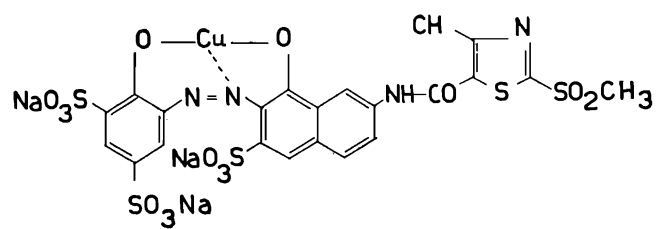
WZÓR 50



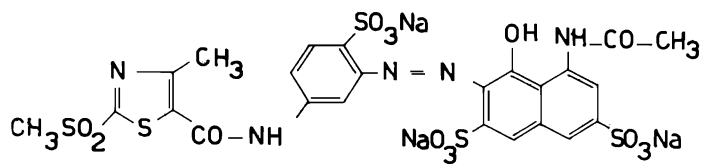
WZÓR 51.



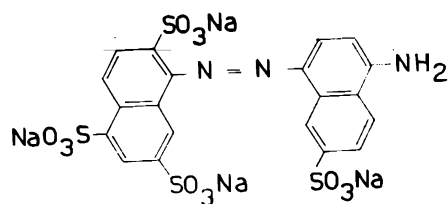
WZÓR 52.



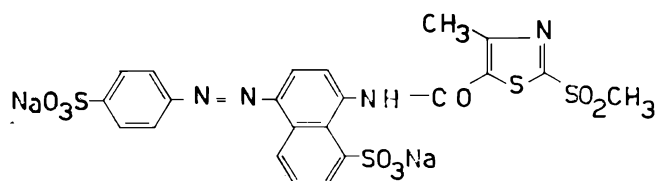
WZÓR 53.



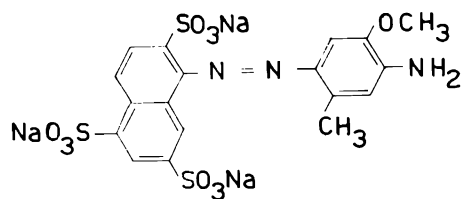
WZÓR 54



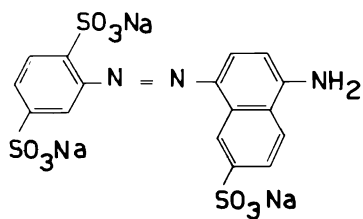
WZÓR 58



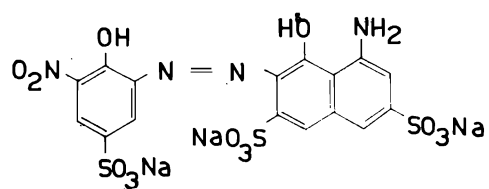
WZÓR 55



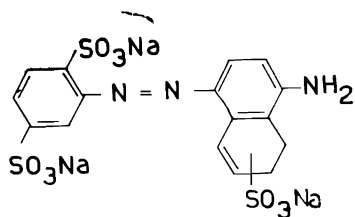
WZÓR 59



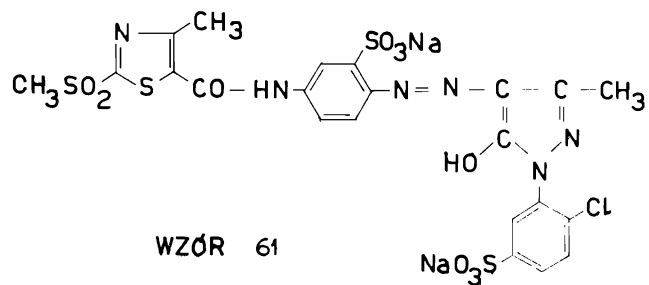
WZÓR 56



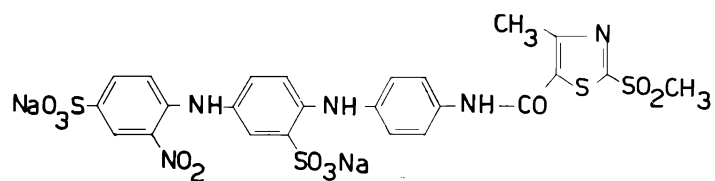
WZÓR 60



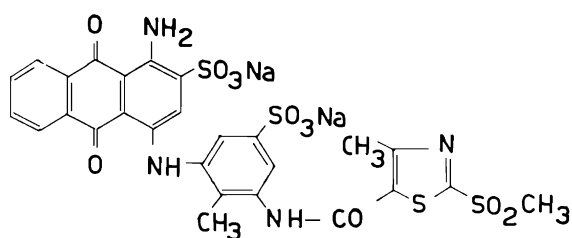
WZÓR 57



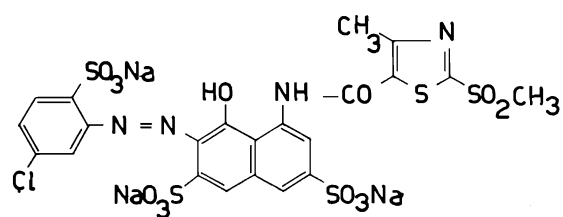
WZÓR 61



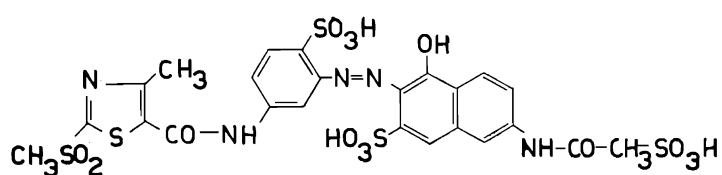
WZÓR 62



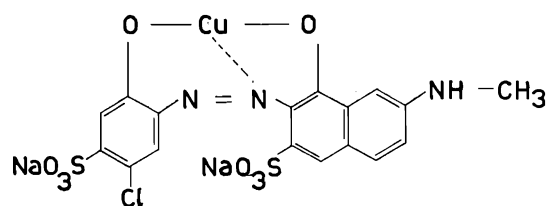
WZÓR 63



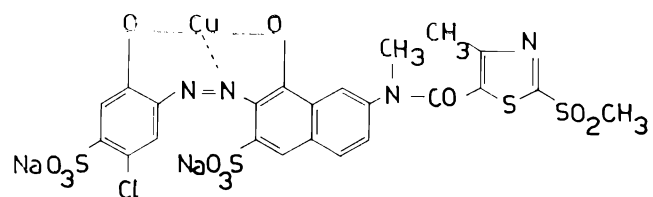
WZÓR 64



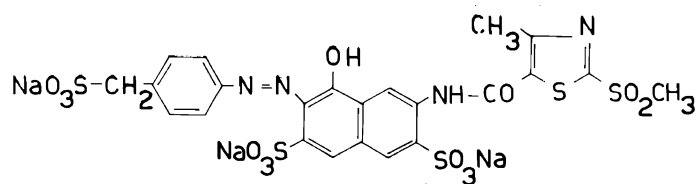
WZÓR 65



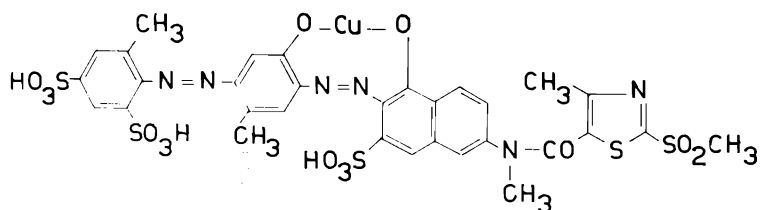
WZÓR 66



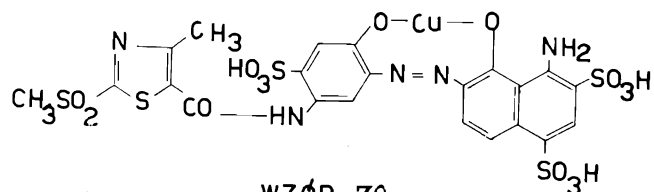
WZÓR 67



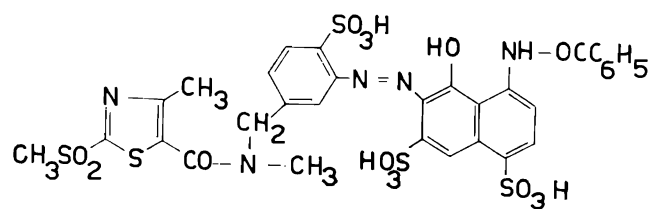
WZÓR 68



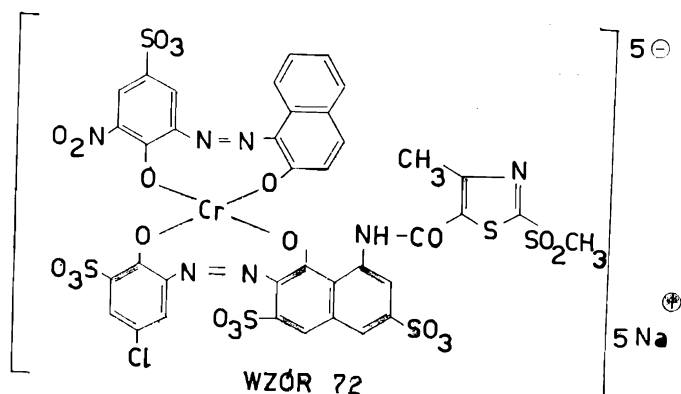
WZÓR 69



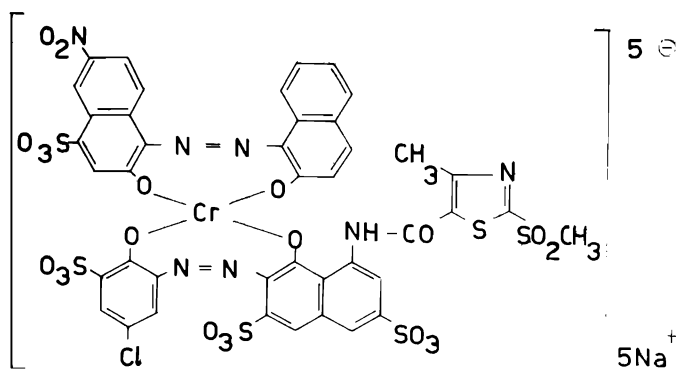
WZÓR 70



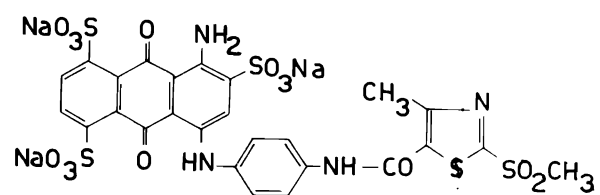
WZÓR 71



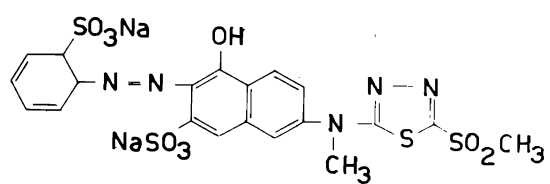
WZÓR 72



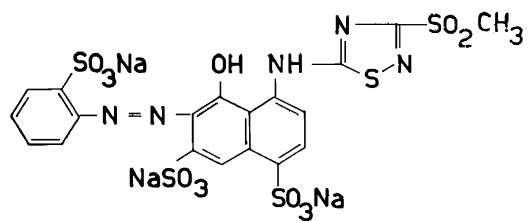
WZÓR 73



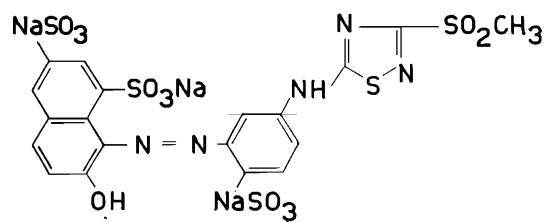
WZÓR 74



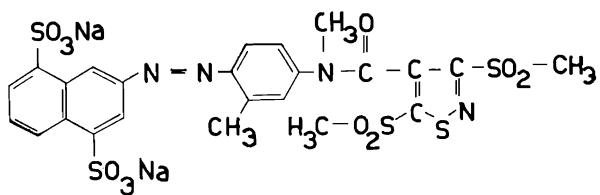
WZOR 75



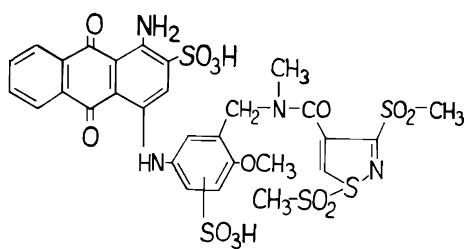
WZÓR 7.6



WZÓR 77



WZÓR 78



WZÓR 79